This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

WIDENER LIBRARY
HX HCQ8 R

Sci 1285.52

HARVARD COLLEGE

SCIENCE CENTER
LIBRARY

CHEMISCHES
CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

---

71. JAHRGANG (5. FOLGE. 4. JAHRGANG) 1900. I.
JANUAR BIS JUNI.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

PROF. DR. G. BODLÄNDER IN BRAUNSCHWEIG. — DR. BÖTTGER IN LEIPZIG. — ING.-CHEMIKER P. DAUGE IN RIGA. — DR. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — PROF. DR. E. FROMM IN FREIBURG I. B. — Dr. HAEFCKE IN CASSEL. — J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. HELLE IN LEIPZIG. — DR. A. HESSE IN LEIPZIG. — DR. O. LUTZ IN RIGA. — DR. F. MUHLERT IN PRAG. — DR. TH. POSNER IN GREIFSWALD. — PROF. DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — DR. RASSOW IN LEIPZIG. — DR. ROTH IN BRESLAU. — DR. O. RUFF IN BERLIN. — REG.-RAT DR. U. SACHSE in BERLIN. — PROF. DR. M. SIEGFRIED IN LEIPZIG. — DR. v. SODEN IN LEIPZIG. — Dr. R. STELZNER IN BERLIN. — DR. WOY IN BRESLAU.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1900. I.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1900.

Sci 1285.52

Nov 2, 1903
Chemical Department
Gift of Prof. Wolcott Gibbs.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY

JAN 14 1931

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1—	1	Nr. 14—	745
„ 2—	81	„ 15—	793
„ 3—	161	„ 16—	841
„ 4—	241	„ 17—	889
„ 5—	273	„ 18—	937
„ 6—	321	„ 19—	1009
„ 7—	385	„ 20—	1057
„ 8—	449	„ 21—	1089
„ 9—	497	„ 22—	1121
„ 10—	529	„ 23—	1153
„ 11—	577	„ 24—	1185
„ 12—	641	„ 25—	1217
„ 13—	705	„ 26—	1257

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Systematisches Register.

I. Apparate.

Neue Apparate (Witt) 1. — Ein vereinfachter Bunsenbrenner (Allihn) 2. — Einfache Filterpresse zum Gebrauch im Laboratorium (v. Loeben) 81. — Vereinfachter Extraktionsapparat (Büttner) 82. 1122. — Auflösungsapparate (Hopkins) 83. — Aufbewahrungsgefäfse für fl. Luft und andere fl. Gase 84. — Neues Phyknometer (Göckel) 241. — Best. d. Schmelzpunktes (Kuhara u. Chikashigé) 889. 241. — Best. d. Wirksamkeit v. Fermentlsgg. (Friedenthal) 242. — Apparat zum Abmessen bestimmter Mengen von Nährgelatine (Günther) 385. — Dampfdichtebest. unter beliebigem Drucke (Bleier u. Kohn) 385. — Wasserdestillation (Marck) 386. — Scheidetrichter für forensische, chem. u. andere Zwecke (Günther) 386. — Universal-Chamottedreieck u. Exsikkatoreinsatz (Martius) 387. — Vorrichtung zum Ausglühen gröfserer Substanzmengen im Laboratorium (Drossbach) 705. — Rückhalt v. Feuchtigkeit durch Asbest (Auchy) 705. — Neues Vakuummeter (Vis) 705. — Röhrenofen für bestimmte Temperaturen (Gautier) 793. — Optische Unters. einiger Quarzplatten zur Kontrolle d. Saccharimeter (Nasini) 793. — Absorptions- u. Waschapparate für Gase (Gautier) 794. — Gas- und Flüssigkeitsmessungen (Rabe) 795. — Elektrischer Thermostat (Duane und Lory) 889. — Neue Methode d. Aichung v. Gewichten (Richards) 889. — Reglement für die Prüfung d. Thermometer (Linebarger) 889. Neuer Gasometer (Riban) 890. — Thermometer v. Quarz (Dufour) 892. — App. zur Fettextraktion (Frühling) 892. — Scheiden v. Substanzen v. verschiedenen spez. Gew. (Wielgolaski) 1117*. — Das Lamansky-Nobel'sche Viskosimeter (Wischin) 1121. — Neue praktische Exsikkatoren (Cochius) 1121. — Manostat (Smits) 1121. — App. aus geschmolzenem Quarz (Gautier) 1121. — Kalibrierung einer Glasröhre (Hulett) 1122. — Ersatz der Drahtnetze u. Sandbäder durch Aluminiumplatten (Fritsch u. Venator) 1122. — Veränderungen von Gewichtssätzen (Thiele) 1185. — App. zum Messen von Gasentwickelungen bei konstantem Volum (Job) 1185. — Apparat zur Best. d. Molekulargew. nach d. Siedemethode (MacCoy) 1186. — Verbesserung an der Spritzflasche (Gamber) 1187. — Hydrogasometer u. Urometer (Benoit) 1188.

II. Allgemeine und Physikalische Chemie.

Gase.

Abweichen v. d. Boyle'schen Gesetz (Verschaffelt) 278. — Atomgew. d. Elemente (Clarke) 745.

Elektrochemie.

Elektromotorische Kraft u. chem. Gleichgew. (Rothmund) 273. — Elektrolytische Dissociation v. Salzen v. Methyl- und

Äthylalkohol (Jones) 321. — Dissociationstheorie bei Elektrolyse wss. Lsgg., welche zwei Elektrolyte u. ein gemeinschaftliches Ion enthalten (MacGregor) 387. — Primärelement (Harrison) 387. — Verbb. d. Schwefelkohlenstoffs mit Wasserstoff u. Stickstoff (Berthelot) 497. — Potential d. Jodelektrode (Küster u. Crotogino) 497. — Potential d. Silbers (Küster u. Thiel) 497. — Chloratbildung (Wohlwill) 500. Elektrolytische Reduktion v. Kaliumchlorat (Voege) 529. — Drei Zusätze zur Best. d. Leitfähigkeit nach Kohlrausch-Ostwald (Morgan) 577. — Neuer Unterbrecher für d. Kohlrausch-Ostwald'schen Leitfähigkeitsapp. (Morgan) 577. — Elektrische Leitfähigkeit von heifsen Salzdämpfen (Smithells, Dawson u. Wilson) 641. — Das elektro Chem.-Äquivalent d. Kupfers u. d. Silbers (Richards, Collins u. Heimrod) 642. — Elektrolyse geschmolzener Salze (Lorenz) 642. — Erscheinungen bei d. Elektrolyse v. Alkalichloridlsgg. mit Diaphragma (Foerster und Jorre) 644. — Krystallisation v. Metallen durch elektr. Transport in W. (Tommasi) 706. — Metallische Krystallisation durch elektrischen Transport gewisser Metalle in destilliertem Wasser (Tommasina) 706. — Kochsalzzerlegung (Lorenz und Wehrlin) 746. — Elektrochem. Äquivalent d. Kohlenstoffs (Pease) 747. — Inversion v. Hepta- und Hexahydraten von Zinksulfat in d. Clark-Zelle (Barnes) 747. — Elektrolytische Abscheidung v. Messing (Morgan) 747. — Elektrische Entladung durch Argon u. Helium (Strutt) 747. — Antwort an D. Tommasi (Tommasina) 795. — Praktische Form v. Normal-Elementen u. Normalelektroden (Bose) 796. — Natur der elektrokapillaren Phänomene (Smith) 841. — Potentialdifferenzen mit Mangansuperoxydelektroden (Tower) 892. — Leitfähigkeit einiger natriumsubstituierter Nitroparaffine (Sule) 892. — Anw. d. Faraday'schen Gesetzes bei d. Elektrolyse geschmolzener Salze (Helfenstein) 893. — Beziehungen zwischen d. elektrolytischen Leitfähigkeit u. d. inneren Reibung von Salzlsgg. (Massoulier) 894. — Ermittelung d. Leitungsvermögens verdünnter Doppelsalzlsgg. (MacGregor und Archibald) 937. — Berechnung d. Leitfähigkeit wss. Lsgg. mit Schwefel- und Salzsäure (Barnes) 1057. — Elektrolyse d. Alkalisalze d. organ. Säuren (Petersen) 1057. 1191. — Elektrische Leitfähigkeit v. Lsgg. in fl. Ammoniaklsgg. (Franklin u. Kraus) 1188. — Temperaturkoeffizient d. Blei-Akkumulators (Dolezalek) 1189. — Hydrolyse einiger Chlorverbb. von Platin, Gold u. Zinn (Kohlrausch) 1190. — Gaspolarisation im Bleiakkumulator (Nernst u. Dolezalek) 1257. — Berechnung d. Elektrolyse in Lsgg. mit zwei Elektrolyten (Mac Gregor) 1257.

Licht.

Brechungsexponenten d. Metalle (v. Aubel) 161. — Phosphoreszenz durch d. Strahlung d. Radiums (Becquerel) 161. — Refraktions- u. magnetisches Rotationsvermögen einiger aromat. Kohlenwasserstoffe (Perkin) 273. 797. — Umkehrbare photochem. Prozesse (Luther) 387. 894. — Fluoreszenz d. Aluminiums u. Magnesiums (Tommasina) 449. — Eine Methode objektiver Darst. d. Eigenschaften des polarisierten Lichtes (Umow) 449. — Leuchten d. Auer-Glühkörper (Thiele) 450. — Beziehung zwischen d. Konst. u. Fluoreszenz (Hewitt) 450. — Chem. Wirkungen d. Lichtes, verglichen mit denen d. elektrischen Effluviums (Berthelot) 497. — Zur Strahlung des Radiums (Becquerel) 498. — Theorie d. photographischen Prozesse (Precht) 529. — Theorie d. photographischen Prozesses (Schaum) 530. — Zerstreuung der Strahlen des Radiums (Becquerel) 577. — Theorie d. latenten Bildes (Englisch) 706. — Spektren einiger Elemente im äufsersten Ultraviolett (Eder u. Valenta) 748. — Brechungsvermögen einiger KW-Stoffe mit kondensierten Benzolkernen (Chilesotti) 797. — Konst. d. gelben Natriumlinien (Fabry u. Perot) 799. — Sensitometrie photographischer Platten (Eder) 799. — Die chem. Vorgänge in d. Photographie (Abegg) 894. — Fluoreszenz gewisser Metallverbb. unter Einw. v. Röntgen- u. Becquerel-Strahlen (Bary) 894. — Sensitometrie photographischer Platten (Precht) 895. — Phosphoreszenz (le Bon) 937. — Übertragung d. Strahlung d. Radiums durch niedere Körper (Becquerel) 1058. — Reflexion u. Refraktion d. Kathoden- und Radiumstrahlen (Villard) 1058. — Radioaktives Barium (v. Lengyel) 1191. — Bemerk. zu einer Mitteilung von Le Bon (Curie) 1192. — Transparenz d. Al für d. Strahlen des Radiums (Becquerel) 1257. — Strahlung d. Radiums (Villard) 1258. — Umkehrbare photochem. Vorgänge (Liesegang) 1258.

Wärme. Thermochemie.

Änderung der Wärmeleitfähigkeit beim Schmelzen (van Aubel) 162. — Das thermochem. Gesetz der gröfsten Arbeit (Reychler) 162. — Thermalkoeffizienten (Trevor) 242. — Latente Verdampfungswärmen einiger Nitrile (Louguinine) 451. — Verbrennungswärme d. Metalle bei der

Bildung v. Legierungen (Galt) 896. — Verbrennungswärme einiger sehr flüchtiger Fll. (Berthelot u. Delépine) 1058. — Spez. Wärme d. Metalle (Tilden) 1059. — Bildungs- u. Verbrennungswärme d. Jodverbb. (Berthelot) 1192.

Allgemeine Chemie.

Allgemeine Gleichung für freie Energie u. physik.-chem. Gleichgew. (Lewis) 3. 648. — Eine neue, stark Strahlen aussendende Substanz, welche in d. Pechblende enthalten ist. (Curie, und Frau, und Bémont) 3. — Best. d. absoluten Gew. d. Moleküle (Gerstmann) 3. — Spektrum d. Radiums (Demarçay) 4. — Spektrien einer radioaktiven Substanz. (Demarçay) 4. — Atomgew. d. Ba im strahlenden $BaCl_2$ (Curie) 4. — Magnetisierungszahlen anorg. Verbb. (Meyer) 5. — Chem. Gleichgew. u. elektromotorische Kraft (Danneel) 5. — Änderung d. freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbb. einiger Schwermetalle (Lorenz) 5. — Erstarrungspunkte d. Mischkrystalle zweier Stoffe (Roozeboom) 7. — Bildg. und Umwandlung d. Mischkrystalle v. Kaliumnitrat und Thalliumnitrat (Van Eyk) 8. — Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen (Roozeboom) 8. — Gleichgew. im System W., Phenol u. Anilin (Schreinemakers) 9. — Fll. Mischungen v. konstanten Siedepunkt (Ryland) 9. — Verh. d. radioaktiven Baryts und Polonium (Giesel) 84. — Chem. Wrkg. d. Becquerelstrahlen (Curie und Frau) 85. — Dissociationskonstante d. sehr schwachen Säuren (Walker u. Cormack) 85. 322. — Best. v. Übergangstemperaturen (Dawson und Williams) 86. — Konst. d. Säureamide (Auwers) 87. — Gefriermethode in verdünnten Lsgg. (Wildermann) 87. 647. — Farbwechsel belichteter Substanzen (Biltz) 87. — Dielektrizitätskonstante u. Leitfähigkeit v. fl. Ammoniak (Goodwin u. de Kay Thompson jr.) 88. — Elektromotorische Kraft v. Konzentrationsketten (Abegg u. Bose) 88. — Erwiderung an Kahlbaum (Debus) 88. — Beziehungen zwischen d. Atomgeww. u. d. physikalisch. Eigenschaften d. Elemente (Bayley) 163. — Feste Lsgg. (Bodländer) 163. — Die falschen Gleichgeww. (Bodenstein) 163. — Die Theoreme v. Robin u. v. Moutier (Saurel) 242. — Hydrate in Lsg. (Bancroft) 242. — Die teilweise Association d. Flüssigkeitsmoleküle (Van Laar) 243. — Natur d. Seifenemulsionen (Donnan) 243. — Geschwindigkeit d. Rk. (de Hemptinne) 243. — Osmotischer Druck v konzentrierter Lsgg. (Ewan) 243. — Best. von Umwandlungstemperaturen (Cohen) 274. — Einfl. v. Katalysatoren bei d. Oxydation von Oxalsäurelsgg. (Jorissen u. Reicher) 274. — Das Verdünnungsgesetz (Bancroft) 274. — Änderung d. Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz (Arrhenius) 275. — Unterss. über Adsorption (Vriens) 322. — Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen (Goldschmidt) 322. — Platinkatalyse und die chem. Dynamik des Wasserstoffsuperoxyds (Bredig und von Berneck) 323. — Löslichkeit organ. Säureanhydride in W. (Van de Stadt) 323. — Löslichkeit von Äthylacetat in wss. Salzlsgg. (Euler) 324. — Änderung d. Umwandlungspunktes v. Ammoniumnitrat bei 32° (Müller) 324. — Zur Gibbs'schen Phasenregel (Wind) 325. — Reziproke Salzpaare (Meyerhoffer und Saunders) 325. — Eine radivoaktive Substanz, ausgestrahlt durch Thoriumverbb. (Rutherford) 388. — Gleichgew. im System: W., Ammoniumchlorid und Eisenchlorid (Mohr) 388. — Erstarrung v. fl. Gemengen tautomerer Substanzen (Roozeboom) 388. — Physikalisch-chem. Studien am Zinn (Cohen) 389. — Diffusionstheorie (Wiedeburg) 389. — Kinetik d. Reaktionen mit Nebenwkgg. (Wegscheider) 389. — Wahre u. scheinbare Gefriertemperatur (Wildermann) 389. — Neue Art Umwandlungselemente (Cohen) 390. — Antimontrichlorid in d. Kryoskopie (Tolloczko) 390. — Ionisation v. komplexen Lsgg. (Mac Gregor) 390. — Dissociation gelöster Körper (Vandenberghe) 391. — Chem. Affinität (Vaubel) 391. — Wss. Lsgg. v. Kaliumchlorid und -sulfat (Barnes) 391. — Selbststrahlende Materie (Köthner) 391. — Anw. d. Phasengesetzes auf Legierungen und Gesteine (Le Chatelier) 392. — Gesetze d. chem. Gleichgeww. (Boudouard) 452. 749. — Korrespondierende Zustände d. Stoffe (Meyer) 498. — Vermischte kryoskopische Beobachtungen (Auwers) 499. — Gleichgeww. mit 2 fl. Phasen (de Bruyn) 530. — Kolloidales Kadmium (Bredig) 531. — Kolloidale Lsgg. (Bredig u. Coehn) 531. — Das Volum d. Molekelen (Guldberg) 531. — Beziehung zwischen den Dissociationskonstanten schwacher S. u. d. Hyoralyse ihrer Alkalisalze (Walker) 532. — Erwiderung an E. Cohen (Schaum) 532. — Hydrolyse d. Salzlsgg. (Bruner) 532. — Das elektrochem. Verh. d. Fluorsilbers u. d. Fluors (Abegg u. Immerwahr) 532. — Oberflächenspannung einiger organ. Fll. (Dutoit u. Friderich) 533. — Mafsanalytische Best. v. Wasserstoff (Colson) 533. — Thermische und Dynamische Koeffizierten (Trevor) 533. — Dissociationswärme d. Violursäure

(Abegg) 534. — Sublimationswärme d. Kohlensäure u. Verdampfungswärme der Luft (Behn) 578. — Löslichkeit der Kohlensäure in Alkohol zwischen — 67° und + 45° C. (Bohr) 578. — Elektrische Reduktion v. Nichtelektrolyten (Haber) 578. — Beziehung d. Ammoniaks zu gelösten Salzen (Konowalow) 646. 938. — Theorie d. elektrolytischen Lösungsdruckes (Lehfeldt) 648. — Katalyse durch Neutralsalze (Euler) 648. — Absorption von HCl und KCl aus wss. Lsg. durch kolloidales Zinnoxyd (Van Bemmelen) 648. — Gleichgewichtserscheinungen bei d. Verteilung einer Säure zwischen Zinkhydroxyd u. Ammoniak (Herz) 649. — Strahlung, verursacht in Substanzen durch Einw. v. Thoriumverbb. (Rutherford) 706. — Reziproke Löslichkeit der Fll. (Bruni) 707. — Erkennung racemischer Verbb. (Bruni) 708. — Anormale Gefrierpunktserniedrigungen (Jones und Chambers) 708. — Feste Lsgg. und isomorphe Mischungen (Bruni u. Gorni) 708. — Diazotierungsprozefs u. salpetrige Säure (Schümann) 709. — Association d. Moleküle bei Fll. (Berthelot) 709. — Chem. Gleichgew. eines Systems von 4 Körpern (Pélabon) 710. — Ausdehnung d. Gesetzes v. Dulong und Petit (Stapleton) 710. — Zu meiner Krystallwassertheorie (Salzer) 748. — Schmelzpunktregelmäfsigkeiten (Salzer) 749. — Kryoskopie d. Rhamninose u. Rhamninotrionsäure (Ponsot) 749. — Molekulare Schwingungskurven von Benzantialdoxim u. Benzsynaldoxim (Hartley und Dobbie) 750.1062. — Messung tiefer Temperaturen (Ladenburg und Krügel) 750. — Absorpionskurven d. Dibenzoylsuccinsäureäthylesters (Hartley u. Dobbie) 750. 1062. — Beziehung d. Geschmacks v. sauren Salzen zum Grade ihrer Dissociation (Kahlenberg) 750. — Bemerkungen zu Vaubel's Betrachtungen über Neutralisationswärme und elektrolytische Dissociation (Thiel) 796. — Das kleinste Volum d. Fll. (Berthelot) 799. — Dissociationkonstante von Nitramid (West) 841. 1194. — Gefrieren d. W. (Bordas) 841. — Berichtigung (Abegg) 842. — Zers. d. organ. Halogenverbb. in amylalkoholischer Lsg. (Loewenherz) 895. — Bildg. und Umwandlung d. Mischkrystalle von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid. (Reinders) 896. — Erwiderung an Roozeboom (Schenck) 897. — Bildg. u. Umwandlung d. Mischkrystalle v. Natriumnitrat u. Kaliumnitrat und v. Natriumnitrat mit Silbernitrat (Hissink) 897. — Gefrierpunkt wss. Lsgg. von Nichtelektrolyten (Loomis) 897. — Zersetzungspunkt wss. Lsgg. (Gockel) 898. — Mechanismus d. Erstarrung in umkehrbaren kolloidalen Systemen (Hardy) 898. 1196. — Die Mechanik d. Atome (Platner) 899. — Chem. Rkk. in einer Lsg. (Ponsot) 899. — Bedingungen, welche die Stabilität d. nicht umkehrbaren Hydrosols bestimmen (Hardy) 899. — Die Ionisation verdünnter Lsgg. beim Gefrierpunkt (Whetham) 940. 1197. — Energie einiger freien Säuren in organ. Lösungsmitteln (Morello) 940. — Verflüssigung v. Gasgemengen aus CO_2 u. SO_2 (Caubet) 941. — Zers. d. Natriumthiosulfats (v. Oettingen) 941. — Begrenzte chem. Rkk. in homogenen Systemen (Ponsot) 941. — Verflüssigung v. Gasgemischen (Caubet) 941. — Gleichgeww. im System: W., Phenol u. d-Weinsäure oder Traubensäure (Schreinemakers) 942. — Natur d. sogen. kolloidalen Metalllsgg. (Zsigmondy) 942. — Gleichgeww. im System: W., Phenol u. Aceton (Schreinemakers) 942. — Hydrolyse d. Polysaccharide (Šulc) 942. — Eigenschaften d. fl. Ammoniaks (Frenzel) 943. — Methode des Tropfens zur Best. des Molekulargew. (Rosset) 1059. — Actinium (Debierne) 1059. — Löslichkeit von Salzen mit gemeinsamem Ion (Touren) 1060. — Rkk. in W. und Aceton (Rohland) 1060. — Chem. Dynamik d. Acetonkondensation (Koelichen) 1060. — Gefrierpunktskurve v. W. welche Salzsäure und Phenol enthält (Emery und Cameron) 1060. — Emission u. Absorption v. Wasserdampf durch kolloidale Substanzen (Duhem) 1060. — Racemismus (Bradbury) 1060. — Theorie d. Dampfdrucke (Gahl) 1061. — Geschwindigkeit d. Einw. d. Säuren in organ. Lösungsmitteln (Geiger) 1061. — Teilweise mischbare wss. anorgan. Lsgg. (Newth) 1062. — Kritische Temperatur einiger organ. Schwefelverbb. (Ferretto) 1062. — Osmotischer Vers. (Brown) 1192. — Ausgestaltung d. periodischen Systems (Schirmeisen) 1193. — Elektrolytische Reduktion d. Nitrokörper (Haber) 1193. — Umkehrbare Verflüssigung (Tsvett) 1193. — Meine theoretischen Arbb. u. d. Kritik (Vaubel) 1193. — Absorption v. Stoffen aus Lsgg. (Van Bemmelen) 1194. — Erscheinung bei d. Abkühlung überschmolzener Substanzen (Moreschini) 1194. — Theorie d. Gesetzes v. Dulong u. Petit (Richarz) 1195. — Ableitung d. van't Hoff'schen Gesetzes vom osmotischen Drucke (Ikeda) 1196. — Effusion v. Argon, Helium und anderen Gasen (Donnan) 1196. — Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore für Dissociationsgemische (Ikeda) 1196. — Härte d. einfachen Körper (Rydberg) 1197. — Best. v. Reaktionsspannungen

mit dem Kapillarelektrometer (Müller) 1258. — Kryoskopisches Verh. d. Nitroderivv. (Bruni und Berti) 1258.

Vorlesungsversuche.

Löslichkeit verschiedener Gase in Wasser (French und Ashworth) 452. — Vorlesungsversuch zum Gesetz der multiplen Proportionen (Emich und Dörner) 579. — Verflüssigung von Gasen durch Selbstkühlung (Newth) 1063.

III. Anorganische Chemie.

Krystallographie.

Chem.-krystallogrophische Notizen (Fock) 534.

Metalloide.

Sauerstoff.

Atomgew. d. Sauerstoffs (Morley) 751. — Aktivierung d. Sauerstoffs (Engler) 1153 1154. — Darst. v. Ozon durch Zers. v. W. mittels Fluor (Moissan) 1153.

Schwefel.

Molekulargew. d. Schwefels (Aronstein u. Meihuizen) 392. — Hydroschweflige Säure (Bernthsen u. Bazlen) 393. — Dampfdichte des Schwefels (Bleier u. Kohn) 393.—Oberflächenspannungen v. Schwefelsäurewassermischungen (Linebarger) 580. — Verb. v. SO_2 mit O (Russell und Smith) 649. 1009. — Dampfdichte des Schwefels (Schall) 650. — Wechselwrkg. zwischen Sulfiten u. Nitriten (Divers u. Haga) 842. 1197. — Selenhaltige Schwefels. (Schlagdenhauffen u. Pagel) 944. — Darst. von Schwefelwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffw. (Winkler) 1089.

Selen.

Reduktion v. Selendioxyd durch Natriumthiosulfat (Norris u. Fay) 710. — Krystallographische Unters. d. Doppelselenate (Tutton) 1009.

Tellur.

Spez. Gew. u. elektrischer Widerstand d. Tellurs (Lenher u. Morgan) 581. — Darst. v. reinem Tellur (Norris, Fay u. Edgerly) 711. — Neue Tellurverbb. (Lenher) 945. — Verbb. d. Tellurs. mit Jodaten (Weinland u. Prause) 1090.

Chlor.

NO Cl u. seine Verbb. (Van Heteren) 89. — Elektrolytische Darst. von Hypochloriten (Sieverts) 393. — Elektrolyse d. Kaliumchlorids (Brochet) 452. 945. — Zers. d. Chlorate (Sodeau) 499. 1091. — Elektrolytische Bildg. v. Kaliumchlorat (Brochet) 842. — Überchlors. (Vorländer und Schilling) 843. — Ätiologie d. Chlorentwickelung mittels Mangansuperoxyd (Wacker) 1009.

Brom.

Spektrum d. Broms (Eder u. Valenta) 453. — Dampfdichte des Broms bei hoher Temperatur (Perman u. Atkinson) 581. 1155. — Darst. von reiner Bromwasserstoffsäure (Scott) 844. 1197.

Jod.

Einw. v. Jod auf Alkalien (Taylor) 844.

Fluor.

Einw. v. HF u. F auf Glas (Moissan) 89. 945. 1155. — Volum. Zus. d. Fluorwasserstoffsäure (Moissan) 711. 945. 1155. — Perfluorid d. Schwefels SF_6 (Moissan u. Lebeau) 1009. - Spez. Gew. u. Analyse d. Schwefelperfluorids (Moissan u. Lebeau) 1010. — Darst. v. Fluor durch Elektrolyse in einem Kupferapp. (Moissan) 1155.

Stickstoff.

Atomgew. d. Stickstoffs (Dean) 89. 500. — Wrkg. v. sehr verdünnter Salpetersäure (Van Bijlert) 276. — Oxydation d. Hydroxylamins (v. Knorre u. Arndt) 394. — Verbb. des Stickstoffs mit Sauerstoff (Berthelot) 498. — Einwirkungsprodd v. Schwefeldioxyd a. Ammoniak (Schumann) 500. — Absorptionsspektra v. Ammoniak etc. (Hartley u. Dobbie) 581. 1010. — Jodstickstoff (Hugot) 650. — Jodstickstoff N_3J (Hantzsch) 712. — Einw. v. SO_2 auf Ammoniak (Divers) 1259.

Argon.

Löslichkeitsverhältnisse v. Argon u. Helium im W. (Estreicher) 276. — Rkk. v. Argon u. Stickstoff auf d. Quecksilberradikalen

(Berthelot) 277. — Argon u. seine Verbb. (Berthelot) 277. — Durchgang v. Argon durch dünne Häute v. Kautschuk (Rayleigh) 712. — Zähigkeit des Argons (Rayleigh) 752. — Banden im Ultrarot d. Argonspektrums (Nasini, Anderlini, Salvadori) 844.

Helium und Andere.

Ablenkung der Radiumstrahlen im elektrischen Feld (Becquerel) 944. — Krypton (Ladenburg u. Krügel) 945.

Phosphor.

Die niederen Oxyde d. Phosphors (Michaelis u. Pitsch) 164. — Darst. v. Phosphortrisulfid (Springer) 712. — Schwarzer Phosphor u. Umwandlung v. Phosphor in Arsen (Fittica) 1197.

Arsen.

Ein neues Arsensulfid (Scott) 844. 1198.

Antimon.

Sulfo- u. Selenantimonite (Pouget) 90. — Antimons. u. Antimoniate (Delacroix) 244. — Einw. v. H auf d. Antimonsulfid. (Pélabon) 1010. — Alkalische Selenantimonite (Pouget) 1198.

Kohlenstoff.

Einfl. d. W. auf d. Verbrennung von CO (Martin) 394. — Kohlenstoffmolekül u. die vermeintliche negative Bildungswärme verschiedener Kohlenstoffverbb. (Vaubel) 395. — Darst. d. Graphits im elektrischen Ofen (Acheson) 501. — Einfl. d. Entstehungszustandes auf d. Verb. v. CO mit O (Rusell) 650. 1010. — Verbb. d. CO mit Eisen (Van Breukeleveen u. ter Horst) 752. — Kohlensäureanhydrid d. Atmosphäre (Letts u. Blake) 1198.

Bor.

Fluorhyperborate (Melikoff u. Lordkipanidze) 90. 277. — Borate d. Magnesiumreihe (Ouvrard) 582. — Fluorüberborsäure (Melikow u. Lordkipanidze) 1091.

Kiesel.

Darst. v. amorphem Silicium, Siliciumsulfid, Siliciumchlorid u. v. Sulfosilikaten (Hempel u. v. Haasy) 501.

Wasserstoff.

Die Dielektrizitätskonstante d. Wasserstoffsuperoxyds (Calvert). 845. — Konst. d. W. (Witt) 946. — Spez. Gew. d. Wasserstoffs, getrocknet durch fl. Luft (Rayleigh) 1198. — Neutralisationswärme v. H_2O_2 durch Kalk (de Forcrand) 1259.

Metalle.

Allgemeines.

Superoxyde (Tanatar) 458. — Darst. d. alkalischen Arsenide, Antimonide in Alkalimetalllegierungen (Lebeau) 650. 1010. — Verbb. d. Metalljodide mit schwefliger Säure (Péchard) 1198.

Kalium.

Explosion d. Kaliumchlorats (Berthelot) 165. 1155. — Löslichkeit v. gemischtem Kaliumnitrit u. -nitrat (Divers) 651. — Farbe d. Alkalinitrite (Divers) 651. — Darst. jodierter Carnallite v. Kallium u. Ammonium (de Schulten) 753. — Nitritohydroximidosulfate d. Kaliums und Nichtexistenz v. Dihydroxylaminderivv. (Divers u. Haga) 753. 1010. — Sulfazotierte Salze d. Kaliums (Divers u. Haga) 753. 1010. — Kaliumnatriumsulfide (Fraps) 946.

Natrium.

Natriumsuperoxyd u. Darst. v. H_2O_2 (de Forcrand) 277.

Ammonium.

Ammoniumhydrosulfite (Prud'homme) 91. — Ammoniumamidosulfit (Divers und Ogawa) 651. 1010. — Prodd. durch Erhitzung v. Ammoniumsulfit, -thiosulfat u. -trithionat (Divers u. Ogawa) 651. 1010.

Thallium.

Cäsium.

Fluorierte saure Jodate u. ein fluoriertes Cäsiumperjodat (Weinland u. Köppen) 91. — Physikalisches Verh. d. Cäsiums. (Eckardt u. Gräfe) 1199.

Rubidium.

Persulfate v. Rubidium, Cäsium u. Thallium (Marshall) 582. — Volumeänderung v. Rubidium beim Schmelzen (Eckardt) 1091.

Lithium.

Darst. v. metallischem Lithium (Kahlenberg) 582. — Schmelzpunkt d. Lithiums (Kahlbaum) 652.

Calcium.

Lithiumammonium, Calciumammonium (Moissan) 92. — Eigenschaften d. Cal-

ciums (Moissan) 92. — Farbe d. Calciumcarbids (Moissan) 92. — Krystallisiertes Calciumphosphid (Moissan) 92. — Darst. v. Monocalciumphosphat (Prunier u. Jouve) 92. — Bildungswärme des Kalks (Moissan) 92. — Reduzierende Wrkg. d. Calciumcarbids (Geelmuyden) 1010. — Zufällige Verunreinigungen v. Calciumcarbid (Arens) 1199.

Barium.

Hydrate d. Bariumsuperoxyd (de Forcrand) 845 — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Baryt (de Forcrand) 845. — Bariumsuperoxydhydrate (de Forcrand) 946.

Strontium.

Krystallisiertes Strontium- u. Bariumphosphid (Jaboin) 92. — Strontium-, Barium- u. Lithiumarsenide (Lebeau) 98. — Aktivität d. Mangans in bezug auf d. Phosphoreszenz d. SrS (Mourelo) 245. — Bildungswärme d. Strontiumsuperoxyds (de Forcrand) 1011.

Magnesium.

Einw. v. Mg auf Salzlsgg. (Mouraour) 395. — Konst. von Ammonium-Magnesium-Arseniat (Austin) 503. — Einfl. von Ammoniak auf Magnesiumsalze (Schieber) 652.

Aluminium.

Magnalium (Klaudy) 245. — Ein neues Aluminiumhydrat (Zunino) 845.

Cer und seltene Metalle.

Best. d. spez. Gew. v. Yttrium, Zirkonium u. Erbium (Meyer) 93. — Molekulare Suszeptibilität d. Salze seltener Erden (du Bois u. Liebknecht) 93. 947. — Darst. d. Schwefel-, Chlor- u. Bromverbb. d. Ceritmetalle (Muthmann u. Stützel) 94. Gadolinium (Benedicks) 396. — Neues Trennungsverf. d. Gadolinterden (Muthmann und Böhm) 397. — Molekulare Susceptibilität d. Salze seltener Erden (Meyer) 582. — Salze d. Thoriums (Rosenheim und Schilling) 947. — Neue Fraktionierungsmethode einiger seltener Erden (Demarçay) 1011. — Samarium (Demarçay) 1199. — Mikrochemische Unterss. über Yttrium, Erbium u. Didym (Pozzi-Escot u. Couquet) 1199. — Ceriterden (Witt und Theel) 1260.

Chrom.

Das elektromotorische Verh. d. Chroms (Hittorf) 95. — Regeneration v. Chromsäure (Regelsberger) 95. — Einw. von Stickoxyd auf Chromoxychlorid (Thomas) 96. — Natur des Farbenwechsels aus Violett in Grün bei d. Lsgg. d. Chromsalze (Whitney) 398. — Doppelcarbonate d. Chromoxyduls (Baugé) 503. — Molekulare Susceptibilitätparamagnetischer Salze d. Eisengruppe (Liebknecht u. Wills) 583. — Farbenänderung der Chromlsgg. (Venable) 753. — Neue Darstellungsmethode der Doppelsulfate d. Chroms (Pagel) 1012.

Eisen.

Doppelsalze vom Ferri- und Aluminiumfluorid mit Fluoriden zweiwertiger Metalle (Weinland u. Köppen) 96. — Fl. dialysiertes Eisenoxyd (Wobbe) 165. — Rasche Lsg. v. geglühtem Eisenoxyd in Salzsäure (Bornträger) 399. — Lösungstheorie v. Eisen u. Stahl (Jüptner) 583. — Darst. d. Phosphide v. Fe, Ni, Co u. Cr (Maronneau) 845. — Revision d. Atomgew. v. Eisen (Richards u. Baxter) 947. — Thermochemie v. Eisen u. Stahl (Campbell) 1155.

Zink.

Verh. d. Zinkoxyds bei hohen Temperaturen (Schüpphaus) 97. — Zinkselenid (Fonzes-Diacon) 948.

Mangan.

Gleichgewichtserscheinungen zwisch. Mangansalzen und Ammoniak (Herz) 98. — Beständige Hydrate d. Manganchlorids (Dawson u. Williams) 277. — Manganperfluorid (Moissan) 754. — Manganselenid (Fonzes-Diacon) 1012. — Manganfluorür (Moissan u Venturi) 1200. — Ursache d. O-Entwickelung bei d. Absorption oxydierbarer Gase durch Übermangansäure (Morse u. Byers) 1200.

Kobalt.

Okklusion v. H durch Kobalt u. andere Metalle (Baxter) 98. — Rhodanatokobaltiake (v. Zawidzki) 399; (Miolati) 948. Kobaltcyanide (Miller u. Mathews) 754.

Nickel.

Zers. v. Nickelcarbonyl (Lenher u. Loos) 754. — Elektrischer Widerstand des elektrolytischen Nickels (Fleming) 754. — Nickelarsenid (Granger und Didier) 1012.

Uran.

Verh. v. Uranylacetats und einiger seiner Doppelsalze zu W. (Zehenter) 1261.

Berthelot 277. — Argon u. seine Verbb. Berthelot 277. — Durchgang v. Argon durch dünne Häute v. Kautschuk Rayleigh 712. — Zähigkeit des Argons Rayleigh 752. — Banden im Ultrarot d. Argonspektrums Nasini, Anderlini, Salvadori 944.

Helium und Andere.

Abweichung der Radiumstrahlen im elektrischen Feld Becquerel 944. — Krypton Ladenburg u. Krügel 945.

Phosphor.

Die niederen Oxyde d. Phosphors (Michaelis u. Pitsch) 144. — Darst. v. Phosphortrisulfid Stranger) 712. — Schwarzer Phosphor u. Umwandlung v. Phosphor in Arsen Fittica 1197.

Arsen.

Ein neues Arsensulfid Scott) 944. 1198.

Antimon.

Sulfo- u. Selenantimonite Pouget 90. — Arsenate u. Antimoniate Delacroix 944. — Einw. v. H auf d. Antimonsulfid Pélabon 1[illegible]. — Alkalische Selenantimoniate (Pouget) 1198.

Kohlenstoff.

Einfl. d. W. auf d. Verbrennung von CO Martin 394. — Kohlenstoffmolekül u. die vermeintliche negative Bildungswärme verschiedener Kohlenstoffverbb. Vambéri 395. — Darst. d. Graphits im elektrischen Ofen Acheson 501. — Einfl. d. Entstehungszustandes auf d. Verb. v. CO mit O (Russell) 650. 1010. — Verh. d. CO mit Eisen (Van Breukeleveen u. ter Horst) 752. — Kohlensäureanhydrid d. Atmosphäre Letts u. Blake 1198.

Bor.

Fluorhyperborate (Melikoff u. Lordkipanidze) 90. 277. — Borate d. Magnesiumreihe (Ouvrard) 582. — Fluorüberborsäure (Melikow u. Lordkipanidze) 1 91.

Kiesel.

Darst. v. amorphem Silicium, Siliciumsulfid, Siliciumchlorid u. v. Sulfosilikaten (Hempel u. v. Haasy) 501.

Wasserstoff.

Die Dielektrizitätskonstante d. Wasserstoffsuperoxyds (Calvert) 845. — Konst. d. W. (Witt) 946. — Spez. Gew. d. Wasserstoffs, getrocknet durch fl. Luft Rayleigh 1198. — Neutralisationswärme v. H_2O_2 durch Kalk (de Forcrand) 1[illegible].

Metalle.

Allgemeines.

Superoxyde (Tanatar) 458. — Darst. d. alkalischen Arsenide, Antimonide a. Alkalimetalllegierungen (Lebeau) 6[illegible]. 1010. — Verbb. d. Metalljodide mit schwefliger Säure (Péchard) 1196.

Kalium.

Explosion d. Kaliumchlorats (Berthelot) 165. 1155. — Löslichkeit v. gemischtem Kaliumnitrit u. -nitrat (Divers) 651. — Farbe d. Alkalinitrite (Divers) 651. — Darst. jodierter Carnallite v. Kalium u. Ammonium (de Schulten) 753. — Nitrosohydroximidosulfate d. Kaliums und Nichtexistenz v. Dihydroxylaminderivaten (Divers u. Haga) 753. 1010. — Sulfonierte Salze d. Kaliums (Divers u. Haga) 753. 1010. — Kaliumnatriumsulfat Fraps 946.

Natrium.

Natriumsuperoxyd u. Darst. v. H_2O_2 (de Forcrand) 277.

Ammonium.

Ammoniumhydrosulfite (Prud'homme) 9[illegible]. — Ammoniumamidosulfit (Divers und Ogawa) 651. 1010. — Prodd. durch Erhitzung v. Ammoniumsulfit, -thiosulfat u. -trithionat (Divers u. Ogawa) 65[illegible]. 1010.

Thallium.

Cäsium.

Fluorierte saure Jodate u. ein fluoriertes Cäsiumperjodat (Weinland u. Köppen) 91. — Physikalisches Verh. d. Cäsiums (Eckardt u. Gräfe) 1199.

Rubidium.

Persulfate v. Rubidium, Cäsium u. Thallium (Marshall) 582. — Volumänderung v. Rubidium beim Schmelzen (Eckardt) 1091.

Lithium.

Darst. v. metallischem Lithium [illegible] berg) 582. — Schmelz[illegible] (Kahlbaum) 65[illegible]

I[illegible]

ciums (Moissan) 92. — Farbe d. Calciumcarbids (Moissan) 92. — Krystallisiertes Calciumphosphid (Moissan) 92. — Darst. v. Monocalciumphosphat (Prunier u. Jouve) 92. — Bildungswärme des Kalks (Moissan) 92. — Reduzierende Wrkg. d. Calciumcarbids (Geelmuyden) 1010. — Zufällige Verunreinigungen v. Calciumcarbid (Arens) 1199.

Barium.

Hydrate d. Bariumsuperoxyd (de Forcrand) 845 — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Baryt (de Forcrand) 845. — Bariumsuperoxydhydrate (de Forcrand) 946.

Strontium.

Krystallisiertes Strontium- u. Bariumphosphid (Jaboin) 92. — Strontium-, Barium- u. Lithiumarsenide (Lebeau) 93. — Aktivität d. Mangans in bezug auf d. Phosphoreszenz d. SrS (Mourelo) 245. — Bildungswärme d. Strontiumsuperoxyds (de Forcrand) 1011.

Magnesium.

Einw. v. Mg auf Salzlsgg. (Mouraour) 395. — Konst. von Ammonium-Magnesium-Arseniat (Austin) 503. — Einfl von Ammoniak auf Magnesiumsalze (Schieber) 652.

Aluminium.

Magnalium (Klaudy) 245. — Ein neues Aluminiumhydrat (Zunino) 845.

Cer und seltene Metalle.

Best. d. spez. Gew. v. Yttrium, Zirkonium u. Erbium (Meyer) 93. — Molekulare Suszeptibilität d. Salze seltener Erden (du Bois u. Liebknecht) 93. 947. — Darst. d. Schwefel-, Chlor- u. Bromverbb. d. Ceritmetalle (Muthmann u. Stützel) 94. Gadolinium (Benedicks) 396. — Neues Trennungsverf. d. Gadolinterden (Muthmann und Böhm) 397. — Molekulare Susceptibilitat d. Salze seltener Erden (Meyer) 582. — Salze d. Thoriums (Rosenheim und Schilling) 947. — Neue Fraktionierungsmethode ein[illegible] Erden (Demarçay) 1011. [illegible] (Demarçay) 11[illegible] [illegible]

Stickoxyd auf Chromoxychlorid [illegible] 96. — Natur des Farbenwechsels [illegible] Violett in Grün bei d. [illegible] salze (Whitney) 398. — [illegible] nate d. Chromoxyduls [illegible] Molekulare Susceptibilität[illegible] scher Salze d. Eisengruppe [illegible] u. Wills) 583. — Farbenänderung [illegible] Chromlsgg. (Venable) [illegible]. — Darstellungsmethode der [illegible] d. Chroms (Pagel) 1012. — [illegible]

Eisen.

Doppelsalze vom Ferri- und [illegible] fluorid mit Fluoriden [illegible] talle (Weinland u. [illegible]) — dialysiertes Eisenoxyd [illegible] Rasche Lsg. v. geglühtem [illegible] Salzsäure (Bornträger) [illegible]. — [illegible] theorie v. Eisen u. Stahl [illegible] — Darst. d. Phosphide v. Fe, [illegible] u. Cr (Maronneau) 845. — [illegible] Atomgew. v. Eisen [illegible] 947. — Thermochemie v. [illegible] (Campbell) 1155.

Zink.

Verb. d. Zinkoxyds bei hohen [illegible] (Schüpphaus) 97. — [illegible] Diacon) 948.

Mangan.

Gleichgewichtserschei[illegible] gansalzen und Ammon[illegible] Beständige [illegible] (Dawson u. Willi[illegible] perfluorid [illegible] selenid [illegible] ganfluorür [illegible] Ursache d. [illegible] sorption [illegible] mangansäure [illegible]

Okklusion [illegible] Metalle [illegible] baltink[illegible] Kobalt[illegible]

Blei.

Einw. v. Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd (Vanino u. Hauser) 755. — Selenide u. Chlorselenide d. Bleies (Fonzes-Diacon) 1201.

Quecksilber.

Dissociation d. Ammonium- und Kaliumquecksilberjodids durch W. (François) 165. — Transformationstemperatur des Quecksilberjodids (Gernez) 245. — Merkurojodid (Rây) 278. — Einw. v. Merkuronitrit auf Äthyljodide (Rây) 278. — Allotropische Umwandlung HgJ_2 (Kastle u. Clark) 278. — Fällung v. Silberchlorid durch Merkurochloramid (Leteur) 508. — Einw. v. Ammoniak auf Merkurdiammonium (François) 583. — Stickstoffquecksilberverbb. (Hofmann u. Marburg) 652. — Dimerkurammoniumjodid (François) 712. — DD. v. Quecksilber und Merkurochlorid (Baker) 846. 1201. — Merkurammoniumverbb. (Pesci) 846. — Einw. v. H auf Selenquecksilber u. die umgekehrte Rk. (Pélabon) 949. — Bildg. d. Monomerkurammoniumjodids (François) 1013. — Quecksilberantimonid und Stiboniumverbb. (Partheil u. Mannheim) 1091.

Silber.

Einw. v. trockener Salzsäure auf Silber (Jouniaux) 99. — Gegenseitige Vertretung d. Metalle (Colson) 99. — Ammoniakalisches Silbernitrat und Argentammonium (Berthelot u. Delépine) 278. — Doppelverb. des Silberfluorids mit Fluorammonium (Grützner) 583. — Einw. v. Chlor auf metallisches Silber im Licht u. im Dunkeln (v. Cordier) 949.

Kupfer.

Rk. zwischen Kupfersulfatlsg. u. Mg, Zn u. Fe (Caven) 166. — Neue mikrochem. Rkk. d. Kupfers (Pozzi-Escot) 399. — Ein neuer Typus von Kupferchromammoniak (Schuyten) 399. — Einw. v. Chlor auf eine Suspension v. Kupferhydroxyd in Kalilauge (Mawrow) 950. — Bronzen aus Ephesus (Natterer) 1262.

Wismut.

Wismutsulfate (Adie) 166. — Wismutoxydul u. Wismutsulfür (Schneider) 245. — Darst. krystallisierter Wismutsalze (de Schulten) 755.

Kadmium.

Metallborate (Ouvrard) 454. — Darst. v. Kadmiumvanadiniten (de Schulten) 755. — Krystallographische Unterss. über Kadmium u. Zink (Termier) 1262.

Zinn.

Wss. Zinnchloridlsg. (v. Kowalevsky) 503. — Physikalisch-chem. Studien am Zinn (Cohen) 950.

Gallium.

Austrium (Přibram) 846.

Molybdän.

Molybdändisulfid (Guichard) 246. — Molybdänsilicid (Vigouroux) 246. — Molybdändioxyd (Guichard) 247. — Neue krystallisierte Molybdänsulfide (Guichard) 400. 755.

Wolfram.

Komplexe anorg. Säuren (Kehrmann) 99. — Verbrennungswärme d. Wolframs (Delépine und Hallopeau) 100. — Wolfram (Stavenhagen) 101. — Darst v. Molybdän u. Uran (Stavenhagen) 101. — Eigenschaften d. Wolframiate (Hallopeau) 278. — Wolframdiphosphid (Defacqz) 1013. — Brechungsvermögen u. Gehalt d. Lsgg. v. Natriumwolframat (Pawlewski) 1201.

Titan.

Allgem. Verbreitung d. Titans (Baskerville) 400.

Vanad.

Vork. v. Vanadin, Molybdän u. Chrom in d. Gewächsen (Demarçay) 400. — Vork. v. Vanadin im luxemburgischen Hochofenbetriebe (Blum) 1155.

Gold.

Goldaluminiumlegierungen (Heycock und Neville) 166. — Goldcarbid (Mathews u. Watters) 755.

Platin.

Platintetrachlorid (Miolati) 400.

Palladium.

Komplexe Palladiumsalze (Rosenheim und Itzig) 504. — Neue mikrochem. Rk. d. Palladiums (Pozzi-Escot und Couquet) 1092.

Rhodium.

Rhodium u. Iridiumsesquichlorid (Leidié) 279. — Rhodicyanide (Leidié) 401.

Legierungen.

Verbb. d. Metalle (Kurnakow) 584.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Gesetze u. deren Anw. in d. organ. Chemie (Michael) 247. — Oxydation organ. Substanzen mit alkal. Permanganatlsg. (Donath u. Ditz) 325. — Mischung v. Silberoxyd u. Alkylhaloiden als ein alkylierendes Agens (Lander) 454. — Neue Methode d. Methylation (Prud'homme) 534. — Rk. v. Nitrosylchlorid mit organ. Verbb. (Ipatiew) 756. — Nitrosate (Ipatiew) 756. — Rk. v. Friedel u. Crafts (Boeseken) 756. — Rolle d. Aluminiumchlorids bei d. Friedel-Crafts'schen Rk. (Perrier) 950. — Alkylierung durch trockenes Silberoxyd u. Alkyljodid (Lander) 1063. — Bildg. v. A. u. Kohlensäure durch d. Gewebe d. Pflanzen (Berthelot) 1122. — Oxydations- und Hydratationserscheinungen (Berthelot) 1122. — Synthese v. organ. Substanzen auf elektrischem Wege (Dony-Hénault) 1262.

Kystallographie.

Chem.-krystallographische Notizen (Fock) 580. — Krystallformen d. Methyläthers d. Dibrom-p-oxymesitylalkohols und des p-p-Dimethylbenzoins (Salomon) 713. — Krystallographische Unterss. einiger Verbb. v Cholin u Neurin (Gulewitsch) 900. — Krystallographische Unterss. d. p-Pseudopropylnaphtensäure (p-Pseudopropylcyklohexacarbonsäure) (Wernadsky) 900. — Krystallographische Unters. d. Trimesinsäureäthyläthers (Tarassenko) 901. — Isomorphe Vertretung v. Halogenen u. Hydroxyl (Fels) 951.

I. Aliphatische Verbindungen.

Allgemeines.

Bromierung durch Aluminiumbromid (Pouret) 1201.

Kohlenwasserstoffe.

Beziehung zwischen dem Siedepunkt und Schmelzpunkt d. KW-stoffe (Bayley) 402.
Synthese d. Tetraphenylcyklopentans (Carpenter) 249. — Einw. von Alkyljodiden auf d. Merkurijodidsulfide (Smiles) 280. 504. — Darst. gesättigter KW-stoffe (Wolkow u. Menschutkin) 954. — Neue Darstellungsmethode der Nitromethane (Auger) 1263.
Äthylendiaminverbb. d. Nickels u. Palladiums (Kurnakoff u. Gwosdareff) 9. 167. — Methylensulfat oder schwefelsaures Methylal (Delépine) 101. 249. — Einw. von Methylensulfat auf Benzylalkohol (Delépine) 249. — Äthylenverbb. des Nickels (Kurnakow) 402. — Einw. von Quecksilber auf Methylenjodid (Thomas) 454. — Bildungsgeschwindigkeit d. Olefine (Brussow) 1063. — Einige Rkk. d. Methanals (Henry) 1122. — Methyläthylketon (Henry) 1123. — Verh. von Merkurisalzen gg. Olefine (Hofmann u. Sand) 1264. — Einw. v. Allylalkohol auf Merkurisalze (Sand und Hofmann) 1266. — Einw. v. Propylen u. Butylen auf Merkurisalze (Sand u. Hofmann) 1266.
Einw. v. Acetylen auf d. Ammoniummetalle (Moissan) 10. — Metallderivv. des Acetylens (Berthelot und Delépine) 280. — Einw. v. Kupfer auf Acetylen (Sabatier u Senderens) 504. — Explosionsprodd. d. Acetylens (Mixter) 504. — Explosion eines Acetylengasometers (Pollacci) 954; (Gigli) 954; (Kiesewalter) 955. — Schnelligkeit d. Explosion d. Acetylens (Berthelot u. Le Chatelier) 1123.

Alkohole.

Alkoholate d. Aluminiums (Tischtschenko) 10. 585. — Methylenderivv. d. Alkohole u. SS. d. Zuckergruppe (Tollens, Weber u. Clowes) 326.
Vork. v. Chlorverbb. im käuflichen reinen Methylalkohol (Krüger) 756.
Einw. v. Amylchlorid auf Calciumcarbid (Lefebvre) 1018.
Cyklische Isomerisation des Methyloktandienols (Léser) 12.
Biochemische Oxydation d. Propylglykols (Kling) 280.
Eigenschaften d. Glycerins (Struve) 1123.
Theorie des Verseifungsprozesses (Lewkowitsch) 402. — Ranzidität d. Fette (Nagel) 713. — Japanwachs (Geitel u. Van der Want) 756. — Verseifung in organ. Lösungsmitteln (Cajola u. Cappellini) 955.
Fünfatomiger A., derivierend vom Methyldiallylcarbinol (Maximowitsch) 1064.

Äther und Mineralsäureester.

Brechungsverhältnis d. Äthyläthers in der Nähe d. kritischen Punktes (Galitzin u. Wilip) 901.
Ätherifikation der Phosphorsäure durch Glycerin (Imbert und Belugon) 13. — Phosphorsäureester (Cavalier) 102. — Saure Ester d. Borsäure (Wohl u. Neuberg) 102.

Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen der Alkyle.

Zwei neue Thetinderivv. (Vanzetti) 800.
Beweglichkeit d. Wasserstoffatome in d. Disulfonen, Trisulfonen u. Tetrasulfonen (Kötz) 1128.
Energie einiger Oxysulfonsäuren (Cojazzi) 801. — Sulfin- u. Thetinverbb. (Strömholm) 955.

Stickstoffverbindungen der Alkyle.

Nitrosierungsprodd. cyklischer β-Ketoncarbonsäureester (Dieckmann) 718. — Nitrosierungsprodd. u. Konst. d. Methyl-β-ketomethylencarbonsäureesters (Dieckmann u. Groeneveld) 715.
Diamine (Berthelot) 18. — Lithiummonomethylammonium (Moissan) 13. — Darst. d. Äthyldichloramins (Palomaa) 103. — Doppelhaloide d. Zinns mit d. aliphatischen Aminen und Tetramethylammonium (Cook) 281. — Doppelhaloide d. Cd mit d. Methylaminen u. Tetramethylammoniums (Ragland) 281. — Verb. v. Lithiumchlorid mit Äthylamin (Bonnefoi) 282. — Doppelhaloide d. Zinns mit organ. Basen (Richardson und Adams) 282. — Stereochemie d. Stickstoffs (Marckwald) 283. — Erwiderung in bezug auf Äthyldichloramin (Tscherniac) 283. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Fettamine (Mamlock u. Wolffenstein) 454. — Hexäthylidentetramin (Kudernatsch) 901. — Einw. v. Silberoxyd u. Hydroxylamin auf d. Bromamine (Kirchner) 653. 957.
Asymmetrischer Stickstoff (Le Bel) 1064. — Diäthylhydroxylamin (Lachman) 1065. — Das Bewad'sche Triäthylaminoxyd (Lachman) 1066. — Das fünfwertige Stickstoffatom (Lachman) 1067.

P-, As-, Sb- etc. Verbindungen der Alkyle und Metallorganische.

Phosphorquecksilber u. Phosphoniumverbb. (Partheil u. Van Haaren) 586.
Neutralisationswärme u. Acidimetrie Racodylsäure (Imbert) 288.
Zusammengesetzte metallische Radikale (Berthelot) 167. — Einw. v. Stickstoffperoxyd auf Quecksilbermethyl (Bamberger u. Müller) 326. — Asymmetrische optisch-aktive Zinnverbb. (Pope und Peachey) 654. — Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$ (Hofmann) 1267.

Aldehyde.

Einw. v. Cyankalium auf aliphatische Aldehyde Kohn) 402. — Einw. v. Brom auf polymere Aldehyde (Franke) 1201. Propanal (Franke) 1202. — Ein Aldol aus Isobutyr- u. Formaldehyd (Wessely) 1202.
Schmelzpunkt des Chloralhydrats (Wolf) 757. — Farbenrk. des Äthylaldehyds (Rimini) 959.
Molekulargröfse der Aldole (Kohn) 587.
Rk. des Akroleïns (Lewin) 103.
Kondensation von Glyoxal mit Isobutyraldehyd (v. Hornbostel u. Siebner) 13.

Ketone.

Umwandlung d. Fettes in Glykogen im Organismus (Bouchard u. Desgrez) 959. — Synthesen mit Acetonylaceton (Gray) 1203. — Darst. des Acetonylacetons (Knorr) 1203.
Nitroaceton (Lucas) 14. — Einw. d. Chloressigäther auf Natriumacetylaceton (March) 1204.
Isobutylidenaceton u. Abkömmlinge desselben (Franke u. Kohn) 403.
Kondensationen cyklischer Ketone mit Bernsteinsäureester (Stobbe) 104. — Methyl-2-hepten-4-on-6 u. Synthese einer aliphatisch. Isogeraniumsäure (Tiemann) 655.
Elektrosynthese v. Diketonen u. Ketonen (Hofer) 801.
Acetylaceton (Gach) 588.
Elektrolytische Oxydation von Ketoximen (Schmidt) 959.

Säuren.

Einw. v. W. auf α-, β- u. γ-halogensubstituierte Fettsäuren (De Barr) 14. — Oxydation organ. Säuren (Fenton und Jones) 167. 326. — Jodierungsverss. an Fettsäuren (Sernow) 960.
Best. d. Konst. von Fettsäuren (Crossley u. Le Sueur) 167. 326.
Einw. des Chlorals auf Chloressigsäure (Gabutti) 960.
Einw. v. Salpetersäure auf Säuren d. Fettreihe (Bredt u. Kershaw) 826.
Rotationsvermögen d. aktiven Valeriansäure (Guye u. Aston) 716.
Gemischte Anhydride acyklischer u. cyklischer Säuren (Béhal) 505. 535. — Einwirkungsprodd. v. schmelzendem Kali auf Dihydroxystearinsäure (Le Sueur) 1068.
Darst. der Akrylsäure aus Äthylalkohol (Biilmann) 961. — Darstellungsmethoden d. Akrylsäure (Biilmann u. Wöhlk) 961. — Akrylsäure aus Glycerin (Wöhlk) 961.
α-Dimethylisocrotonsäure (Bouveault) 250.
Isomerieverhältnisse d. Öl-, Elaïdin-, Eruca- und Brassidinsäure (Albitzky) 757. — Chlorstearinsäure (Albitzky) 757. — Einw. v. Essigsäureanhydrid auf einige Fettsäuren (Albitzky) 757. — Elaïdinsäureanhydrid (Emaljanoff u. Albitzky) 757.

Darst. v. Azelaïnsäure (Maquenne) 250.
Telfairiaöl (Thoms) 588.
Thermische Unterss. über d. Milchsäure (Berthelot u. Delépine) 168. — β-Methyläthyläthylenmilchsäure (Pokrowski) 1069. — β-Methylbutyläthylenmilchsäure (Talanzew) 1069.
Acidimetrischer Wert d. substituierten Malonsäuren (Massol) 585. — Kondensation v. Formaldehyd mit Malonsäureäther 586. 802. — Einw. v. Jod auf Malonsäure in Pyridinlsg. (Ortoleva) 1013. — Einw. v. Mesityloxyd auf Natriummalonsäureäthylester (Crossley) 1069.
Aminsäuren u. Imide aliphatischer Dicarbonsäuren (Auwers) 15. — Umwandlung eines Säurechlorides durch Haloidsäuren (Vandevelde) 404. — Hydrierung d. Succinylobernsteinsäureesters (Stollé) 588. — Furbernsteinsäure (Sandelin) 656. — Furfurylbernsteinsäure (Sandelin) 657. — Furoylessigsäure u. Furmethylketon (Sandelin) 657. — Sym-dipropyl-, sym-di-isopropyl- u. α-α'-Propylisopropylbernsteinsäure (Bone u. Sprankling) 846. 1205.
Derivv. d. Brenzweinsäure (Meerburg) 169. 757.
Einw. v. alkoholischer Kalilauge auf Bromglutarsäureester (Bowtell u. Perkin jr.) 284. — Synthesen einiger Glutar- u. Trimethylenderivv. (Minozzi) 968.
Thermische Unterss. d. normalen Adipinsäuren (Massol) 657. — α-α-β-Trimethyl-β-oxyadipinsäure (Blaise) 1014.
Äpfelsäure aus Hippophaërhamnoïdes (Erdmann) 104. — Oxalessigsäure (Fenton u. Jones) 170. 327. — Malate u. Tartromalate (Ordonneau) 327.
Komplexe Salze d. Wein- u. Äpfelsäure (Rosenheim u. Itzig) 170. 802. — Einw. v. Äthyljodid auf Weinsäureester und Natriumathylat (Bucher) 404. — Brechweinsteine (Prunier) 717; (Baudran) 968. — Kupferoxyd-Alkalitartrate u. Fehling'sche Lsg. (Bullnheimer u. Seitz) 965. — Racemkörper (Schlossberg) 1069.
Oxydation der Zitronen- u. Äpfelsäure (Denigès) 328.
Benzalverbb. einiger Oxysäuren (Van Ekenstein u. de Bruyn) 328. — Formaldehyd- od. Methylenderivv. d. Säuren d. Zuckergruppe (Clowes u. Tollens) 455.
Isobrenzschleimsäure (Simon) 586.
Isomere Verbb. $C_6H_8N_4O_4$ aus Acetylmethylnitrolsäure (Steffens) 18.
Acetessigester (Goldschmidt u. Oslan) 171. 1070. — Acetessigsäurementhylester (Cohn u. Tauss) 847. — Acetylierung d. Acetessigesters (Claisen u. Haase) 1204. — Darst. d. β-Alkyl-α-cyancrotonsäureester (Haller) 1269.
Aktivität d. Oxybrenztraubensäure (Aberson) 328.
Bildg. v. Oxalessigsäure (Fittig) 1270.
Bedeutung d. Glucuronsäure für d. Phenylhydrazinprobe (Mayer) 284. — Phenylhydrazinverbb. d. Glucuronsäure (Mayer) 284.

N-haltige Derivate der Säuren, Amide, Imide, Nitrile, Amidesäuren, Hydrazide.

Struktur der Säureamide (Menschutkin) 1070. — Verbindungsgeschwindigkeit d. Allylbromids mit sekundären Aminen (Menschutkin) 1071. — Rk. zur Unterscheidung d. Amine (Menschutkin) 1071. — Reaktionsgeschwindigkeit d. aromatischen Körper (Menschutkin) 1071. — Acetylisation d. Amine (Musselius) 1071.
Konst. u. synthetische Anw. d. Knallquecksilbers (Scholl) 104. — Beziehungen d. Knallsäure zur Isocyansäure (Scholl u. Kacer) 405.
Kryst. Verbb. d. Succinimids mit d. Phenolen (Van Breukeleveen) 757.
Bromaminocrotonsäureester (Behrend u. Schreiber) 586. — Polyaspartsäuren (Schiff) 717. 847.
Räumliche Anordnung 4-wertiger Schwefelderivv. (Pope u. Peachey) 587.
Polymerisationsprodd. aus Diazoessigester (Hantzsch u. Silberrad) 456.
Methylenasparagine (Schiff) 172.

Kohlehydrate.

Kohlehydrate (Rosenfeld) 657. — Löslichkeitsverhältnisse v. Osazonen (Neuberg) 966.
Reindarst. u. Trennung v. Zuckern (Ruff u. Ollendorff) 19. — Reinigung d. Osazone (Neuberg) 105. — Darst. d. Formose mittels amorphen Bleihydroxyds (de Bruyn und Van Ekenstein) 329. — Die d-Sorbose u. l-Sorbose (ψ-Tagatose) (de Bruyn und Van Ekenstein) 758. — Rhodeose (Votoček) 808.
d-Erythrose (Ruff) 329. — Abbau der l-Arabinose (Wohl) 329. — Arabinose, Xylose u. Fucose aus Traganth (Widtsoe u. Tollens) 405. — Rkk. d. Methylfurfurols u. d. Methylpentosane (Widtsoe u. Tollens) 406.
Physiol. Chemie d. Pentosen und Methylpentosen (Bey) 803.
Der Honigtau v. Evonymus japonica (Maquenne) 250. — Methylenglucose (Tollens) 330.
Mannogalaktan u. Lävulomannan (Baker u. Pope) 847. 1206.
Rhamninose (Tanret) 251. — Rhamninase u. Xanthorhamnin (Tanret) 251.
Verbb. d. Fruktose mit den Haloidsalzen d. Erdalkalimetalle (Smith und Tollens)

1206. — Polarisation u. Reduktionskraft d. Sorbose (Smith u. Tollens) 1207.
Bildg. v. β-Akrose (Jackson) 285. 505.
Inversionsfähigkeit d. Rohrzuckers (Jesser) 106. — Beständigkeit d. Saccharoselsgg. (Oechsner de Coninck) 1270.
Konst. d. Stärke (Syniewski) 19.
Reindarst. d. Glykogens (Bendix u. Wohlgemuth) 1207.
Darst. u. Eigenschaften d. Diastaseachroodextrins III (Prior u. Wiegmann) 1270.
Traganth (Hillger u. Dreyfus) 1217.
Einw. v. Acetanhydrid und Schwefelsäure auf Cellulose (Franchimont) 172.

Derivate der Kohlensäure.

Derivv. d. Isuretins d. Formhydroxamsäure (Biddle) 172. — Neue Verbb. v. $AlBr_3$ mit organ. u. mineralischen Substanzen (Konowalow u. Plotnikow) 966.
Darst. v. Harnstoff aus Guanidin (Flemming) 505. — Pseudoharnstoffe (Menne) 804. — Sauerstoffäther der Harnstoffe: Methylisoharnstoff (Stieglitz u. Mac Kee) 848. — Hydrolyse von Semicarbazonen (Young u. Witham) 849.
Prodd. d. Einw. von Hydrazin auf Thioharnstoffe (Busch u. Bauer) 1078.
Konst. d. Arginins (Schulze und Winterstein) 20.
Neutralisationswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäuren (Müller) 174. — Zusammengesetzte Rhodan- und Cyanverbb. (Walden) 1218.
Rk. zwischen Schwefelsäure und Kaliumferrocyanid (Adie u. Browning) 175. 505.
Festes Ammoniumcyanat (Walker u. Wood) 107. 330.
Rhodanessigsäuren (Frerichs u. Beckurts) 589. — Isomerie der Sulfocyanderivv. (Berthelot) 658. — Metalldoppelrhodanide (Rosenheim u. Cohn) 1124.

Harnsäure und Derivate.

Konst. der δ-Methylharnsäure (Behrend u Dietrich) 21. — Aminouracil (Behrend und Grünwald) 21. — Thymin (Jones) 285; (Steudel u. Kossel) 967.
Synthese der Parabansäure (Cazeneuve) 107. 252.
Aromatische Derivv. d. Harnsäure (Fischer) 806.
Harnsäurereihe (Berthelot) 590.
Synthese d. Guanins u. Xanthins (Traube) 1272.
Desoxytheobromin (Tafel) 23.
Desoxycaffeïn (Baillie u. Tafel) 24. — Diazocaffeïn (Gomberg) 407.

II. Carbocyklische Verbindungen.

Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in wss. Lsg. (Pinner) 591. — Isomerie in der aromatischen Reihe (Oechsner de Coninck) 1218. — Funktion d. charakteristischen m-orientierten Gruppen (Lapworth) 1273.

Tri-, Tetra-, Penta-, Heptamethylen.

Refraktion und magnetische Rotation von Hexamethylen (Young u. Fortey) 658. 1014. — Ketonrkk. bei den Cyclopentadien (Thiele) 807. — Trimethylen (Berthelot) 1125.
Halogenderivv. d. Hexamethylentetramins, d. Urotropins (Hoehnel) 409. 1092.

Einkernige aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Kohlenwasserstoffe.

Direkte Oxydation von Jodarylen (Bamberger u. Hill) 659. — Zur Fittig'schen Rk. (Pellegrin) 175.
Verbb. v. P_2O_5 mit Benzol (Giran) 176. — Konst. d. α-Dibromdinitrobenzols (Calhane u. Wheeler) 286. — Reduktionsvorgang bei der elektrischen Reduktion d. Nitrobenzols (Haber u. Schmidt) 591. — Pentabrombenzol (Jacobson u. Loeb) 809. — Einw. von Chlormonoxyd auf Benzol (Scholl u. Nörr) 849. — Gesetzmäfsigkeit bei d. Abspaltung von Halogenen aus d. Benzolkern (Klages und Liecke) 1125.
Phenyl- u. p-chlorophenylnitromethan (Van Raalte) 176. — Aldehydmoschus (Baur-Thurgau u. Bichler) 286.
Brommesitylen u. Natrium (Weiler) 587.
Sekundäres Butylbenzol (Estreicher) 591.
Neuer aromatischer KW-stoff aus Erdölen (Klaudy u. Fink) 592.

N-haltige Derivate der KW-stoffe: Nitro-, Nitroso-, Amido-, Azo- und Hydrazinverbindungen.

Umlagerungen aromatischer Nitroverbb. (Friedländer u. v. Scherzer) 409. — Umwandlung d. Nitrobenzols in Phenylamin oder Anilin (Abelous u. Gérard) 659. — Salze d. Nitroverbb. mit Stickstoffbasen (Konowalow) 1092.
Einw. v. Nitrosoarylen auf asymmetrisch alkylierte Arylhydrazine (Bamberger u. Stiegelmann) 330. — Kondensationen v. aromatischen Nitrosoverbb. mit Methylenderivv. (Sachs) 967.
Neue Verbb. d. asymmetrischen Stickstoffs (Pope u. Peachey) 26. — Dextro- und Lävobenzylphenylallylmethylammoniumjodide u. -bromide (Pope und Peachey) 179. — Verhalten d. Sulfamide primärer

Amine gegen Alkali (Marckwald) 287. — Benzylidenderivv. d. Triaminodiphenylamins (Groneberg) 461. — Stickstoffhalogenverbb. (Stieglitz u. Slosson) 461. — Stereochem. Beobachtungen über d. Verh. v. Pikrylchlorid gegen aromatische Amine (Wedekind) 593. — Imidoester (Wheeler) 719. — Trimethylenäthylendiamin und Methylpiperazin (Esch und Marckwald) 850. — Dimethylenimin (Marckwald) 851. — m-Xylylamin u. m-Methylphenyläthylamin (Sommer) 1093.
Substituierte Stickstoffchloride (Chattaway u. Orton) 179. — Einw. v. salpetriger S. auf die Leukobase $C_{18}H_{24}N_2$ (Trillat) 252. 287. — Das asymmetrische Tetramethyldiamidodiphenyläthan (Trillat) 287. — Unters. einiger Derivv. d. Leukobase $C_{18}H_{24}N_2$ (Trillat) 287. — Stereoisomere Ammoniumsalze (Wedekind) 287. — Trennung isomerer Xylidine aus den Handelsprodd. (Hodgkinson u. Limpach) 331. — Nitrosamine methylierter Nitraniline (Bamberger und Müller) 411. — Einw. v. Thionylchlorid auf Dimethylanilin und Diäthylanilin (Michaelis und Schindler) 462. — Einw. v. Formaldehyd auf o-Nitranilin (Meyer u. Rohmer) 589. Bildg. d. quaternären Ammoniumverbb. (Fischer u. Windaus) 541. — Einw. v. gechlortem Methylat auf die tertiären Basen (Censi) 594. — Doppelhaloide v. Antimon mit Anilin und d. Toluidinen (Higbee) 720. — Diamidiertes Dixenylamin (Merz u. Strasser) 759. — Einw. v. Tetramethyldiamidobenzophenon auf α-Dinaphtylbenzidin (Merz u. Strasser) 759. — Berichtigung (Merz) 760. — Darst. des Resorcinmonomethyläthers (Merz u. Strasser) 760. — Tertiäre aromatische Amine (Haeussermann) 968. — Einw. v. Formaldehyd auf β-Arylhydroxylamine (Bamberger) 969. — Einw. v. Diazomethan auf β-Arylhydroxylamine (Bamberger u. Tschirner) 971. — Einw. v. Formaldehyd auf Monomethylanilin (Goldschmidt) 1015. — Elektrolytische Reduktion d. p-Nitroanilins (Sonneborn) 1015. — Chlor-m-phenylendiamin (Cohn u. Fischer) 1274. — Substituierte Stickstoffchloride u. -bromide v. o- u. p-Acettoluid (Chattaway und Orton) 1275. — Sulfosäuren der Acetxylide (Junghahn) 1276.
Einw. d. Alkalien auf Arylhydroxylamine (Bamberger u. Brady) 542. — Einw. v. Formaldehyd auf Säureanilide (Goldschmidt) 543. — Oxyäthylidenoxanilid (v. Pechmann u. Ansel) 1276.
Substituierte Stickstoffbromide (Chattaway u. Orton) 288. 505. — Anilide (Chattaway, Orton u. Hurtley) 289. — Wiederumwandlung von o-Aminophenyläthylcarbonat in o-Oxyphenylurethan (Ransom) 413. 506. 543.
Harnstoff- u. Thioharnstoffderivd. d. Diacetonamins (Traube u. Lorenz) 26. — Symmetrische Dinitrodixylyl- u. Dinaphtylcarbamide (Vittenet) 26. — Harnstoff- u. Guanidinderivv. d. Diacetonamins (Traube u. Schall) 27. — Einw. v. Amidinen auf Mesityloxyd u. Phoron (Traube u. Schwarz) 28. — Additionsrkk. der Carbodiimide (Traube u. Eyme) 29. — Acylderivv. d. aromatischen Thioharnstoffe (Hugershoff) 331. — Tolylbiguanide u. das Benzylbiguanid (Beutel) 851. — Einw. gewisser Reagenzien auf substituierte Harnstoffe (Dains) 1127. — Phenylcyanamid (Traube u. v. Wedelstädt) 1277.
Aromatische Carbimide (Vittenet) 30. — Einw. v. Phenylisocyanat auf Aminocrotonsäureester (Behrend u. Meyer) 760.
Phenylsenföl als Reagens zur Entdeckung alkoholischer Hydroxylgruppen (Orndorff u. Richmond) 289.
Ein Cruposalz d. Diazoamidobenzols (Meunier u. Rigot) 659. — Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide (Hantzsch u. Smythe) 720.
Verbb. aus p-Amidophenol u. Oxyazobenzol (Ris) 852.
Natur der Oxyazoverbb. (Mac Pherson) 30. — Benzolazo-o-nitrophenol (Hewitt) 179. 332. — Tetrazolin (Ruhemannn u. Stapleton) 180. — Nitroderivv. v. Azo-, Azoxy- u. Hydrazobenzol (Werner und Stiasny) 180. — Azo- u. Hydrazoverbb.. unterschieden durch Br (Armstrong) 290. — Fettaromatische Azo- u. Disazocombination d. Paraphenylendiamins (Bülow) 463. — Oxydation d. Hydrazobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung (Bistrzycki) 660. — Bildg. d. Azofarbstoffe (Goldschmidt u. Keppeler) 971. — Hydrazone der Dithiokohlensäureester (Busch u. Lingenbrink) 1129. — Amidoazobenzoltrisulfosäure (Junghahn und Neumann) 1278.
Darst. d. Carbazide (Cazeneuve u. Moreau) 290. 465. — Elektrolyse v. Stickstoffhydriden u. Hydroxylamin (Szarvasy) 465. 1219. — Farbstoffe d. Formazylreihe (Fichter u. Schiess) 852. — Einw. von Hydrazinhydrat auf einige Laktone (Wedel) 854.
Unsymmetrische disubstituierte Hydrazine (Labhardt u. v. Zembrzuski) 32. — Oxydation wss. Arylhydroxylaminlsgg. (Bamberger) 415. — Äthylenphenylhydrazin (Hischmann) 465.
Jodoso- u. Jododerivv. (Ortoleva) 722. — Jodoniumverbb. vom Typus JR'R''RI'' (Kipping u. Peters) 761.
Einw. v. α-acylierten Phenylhydrazinen auf

d. Chlorderivv. v. Chinonen (Mac Pherson u. Fischer) 902.
as- Jodoso-, Jodo- u. Jodiniumverbb. aus m-Xylol (Willgerodt u. Howells) 972. — Darst. v. Jodoso- u. Jodoverbb. (Willgerodt) 973.
Einw. v. Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin (Harries u. Klamt) 1130. — Konst. d. Oxyazokörper (Auwers) 1279. — Berichtigung (Bamberger) 1281.

As-, Sb-Verbindungen etc. und Penylmetallverbindungen.

Einw. v. Triäthylphosphin auf Orthoxylylenbromid (Partheil u. Gronover) 660. — Chemie d. Quecksilbers (Ley) 1094.

Sulfosäuren, Sulfone.

Darst. einiger aromatischer Thiole (Bourgeois) 252. — Benzolstearosulfonsäure (Twitchell) 595.
Schwefligsäureäther in d. aromatischen Reihe (Georgesco) 548.

Phenole und Phenoläther.

Alkaliunlösliche Phenolbromide (Auwers) 83. — Phenolbromide aus as. o-Xylenol as. m-Xylenol (Auwers) 84. — Pentabromid d. as. m-Xylenols (Auwers und Hampe) 88. — Pentabromderiv d. as. o-Xylenols (Auwers u. v. Erggelet) 89. — Heptabromderiv. d. as. o-Xylenols (Auwers u. Burrows) 41. — Charakteristik v. schwachen Säuren u. v. Pseudosäuren (Hantzsch) 107. — Konst. d. sogen. Oxyazokörper (Farmer u. Hantzsch) 109. — α- Oximidoketone u. Chinonoxime als Pseudosäuren (Farmer u. Hantzsch) 111. — Pseudoammoniumbasen (Hantzsch u. Kalb) 112. — Diazoverbb. als Pseudodiazoniumverbb. (Hantzsch) 114. — Derivv. v. Nitross. u. die Rkk d. Nitrokörper (Hantzsch und Kissel) 115. — Bromaufnahme d. Phenole (Dits) 116. — Nitrosoalkylurethane (Hantzsch) 116. — Oxydationsprodd. v. Phenolen (Auwers) 182. — Oxydationsprod. d. Pseudocumenoltribromids (Auwers u. Ebner) 184. — Dibrom-m-oxypsendocumylbromid (Auwers u. Maas) 185. — Oxydationsprodd. von Phenolen u. Phenolbromiden (Auwers u. Broicher) 186. — Konst. v. Metaphenolhaloiden (Auwers) 338. — Abbau v. Phenolen durch Bromierung (Auwers u. Anselmino) 333. — Zur Geschichte d. Diazoniumsalze (Bamberger) 333. — Antwort an Hrn. Hantzsch (Brühl) 466. — Umwandlung v. Farbbasen in Pseudoammoniumhydrate, -cyanide u. -sulfonsäuren (Hantzsch u. Osswald) 595. — Einw. v. Bromcyan u. Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe u. Phenoläther (Scholl u. Nörr) 1094. — Einw. v. Äthylidenchlorid auf d. Phenole (Fosse u. Ettlinger) 1219. — Die 3 Natriumkresolate u. α-Bromfettsäureester (Bischoff) 1281. — Natriumxylenolate u. α-Bromfettsäureester (Bischoff) 1283. — Carvacrol-, Thymol-, Pseudocumenol-, Natrium u. α-Bromfettsäureester (Bischoff) 1284. — Natriumnaphtolate u. α-Bromfettsäureäthylester (Bischoff) 1285. — Guajakolderivv. (Bischoff) 1286. — Derivv. d. 3 Oxybenzoësäureäthylester (Bischoff) 1287.
Chloracetate d. Phenyls (Morel) 116. — Rkk. d. Phenylchloracetats u. d. Phenylglykolats (Morel) 117. — Überführung von Nitrobenzol in o-Nitrophenol durch Kalihydrat (Wohl) 117. — Methyl-o-anisidin, Methyl-o-aminophenol u. dessen Oxydationsprod. (Diepolder) 291. — Chloranisidine u. m-Chloranisol (Reverdin u. Eckhard) 293. — Synthetische Darstellung des Iretols (Kohner) 417. — Umwandlung der Essigäther des Phenols und Thymols in Benzoëäther (Bodroux) 466. — Einwirkung von Diazomethan auf Pikrylacetat (v. Pechmann) 761. — Phenoxypropionsäure und Derivate (Bischoff) 1016. — α-Phenoxybuttersäure, -isobuttersäure u. -isovaleriansäure und deren Ester (Bischoff) 1017. — Bromierung von Benzolazophenol (Hewitt und Aston) 1095. 1219. — Farbe d. Pikrinsäure u. ihrer Lsgg. (Marckwald) 1131. — 2,6-Diphenyl-4-nitrophenol u. 2-Phenyl-4-nitrophenol (Hill) 1219.
Bromsubstitutionsvermögen der Kresole (Clauser) 118.
Einw. v. Chloroform u. Alkali auf as.-o-Xylenol (Auwers) 334.
Tribromderivate des Pseudocumenols und Mesitols (Auwers, Traun u. Welde) 187. — Dibrom-p-oxymesitylalkol (Auwers u. Traun) 189.
Die Äther d. Isonitrosogujakols (Bridge u. Morgan) 298. — Einw. v. Pikrylchlorid auf Brenzkatechin (Hillyer) 723.
Konst. d. Mononitrosoorcins (Henrich) 118.
Carbonsäureester d. Phloroglucine (Herzig u. Wenzel) 294. — Darst. d. Dimethyl-1,2,3,5-phenetrols (Brunnmayr) 599. —
Nitrosoderivv. d. Phloroglucinäther (Weidel u. Pollak) 600. — Nitrosierung d. Methylphloroglucins (Weidel u. Pollak) 601. — Kondensation der homologen Phloroglucine mit Salicylaldehyd (Weidel und Wenzel) 602. — Äthylphloroglucin und einige andere Derivate des Äthylbenzols (Weisweiller) 602.
Kondensationsprod. des Trimethylphloroglucins (Čečelsky) 119.

Chinone.

Stereochemie d. Chinonoxime (Kehrmann) 253.
Darst. v. Tetrachlor- u. Tetrabrom-o-chinon (Cousin) 189. — Konst. des Tribromphenolbroms (Thiele u. Eichwede) 810. — Addition von Blausäure an Chinon (Thiele u. Meisenheimer) 810.
Raumisomerie der Toluchionnoximäther (Morgan) 120.

Alkohole.

Substituierte Phenylbenzyläther (Auwers, Traun u. Welde) 190. — Einw. v. Brom auf Oxybenzylalkohol (Auwers u. Daecke) 192. — Einw. v. Brom auf m-Oxybenzylalkohol (Auwers u. Richter) 193. — Reduktion der Benzylamincarbonsäuren (Einhorn) 417. — Reduktion d. p-Benzylamincarbonsäure (Einhorn u. Ladisch) 418. — Reduktion d. p-Diäthylbenzylamincarbonsäure (Einhorn u. Papastavros) 419. — Butylbenzylamine (Einhorn u. Pfeiffer) 420. — Einw. v. Natrium u. Amylalkohol auf Phenylamidoessigsäure (Einhorn u. Pfeiffer) 420. — Kondensation v. Benzylcyanid mit Fumarsäureester (Henze) 974.
Mesityloxyd (Pauly u. Lieck) 660.
Xylylensulfhydrate (Kötz) 854.

Aldehyde.

Substitution der Aldehydgruppe mit Benzoylradikal in Derivate des Hydrazins (Minunni u. Carta-Satta) 334. — Oxim d. Dibenzalacetons (Minunni) 335. — Einw. v. Hydroxylaminchlorhydrat auf Ketone (Minunni u. Carta-Satta) 336. 661. — Dipiperonaldiphenylhydrotetrazon (Minunni) 337. — Oxydation des Phenylhydrazons des Salicylaldehyds (Minunni u. Carta-Satta) 338. — Oxydation d. Phenylhydrazons d. Zimmtsäurealdehyds (Minunni u. Ortoleva) 338. — Einw. v. Hydroxylamin auf Dehydracetsäure (Minunni) 339. — Esterifikation in Ggw. v. Pyridin (Minunni) 339. — Neue Aldazine u. ihr Verh. zu Benzoylchlorid (Minunni u Carta-Satta) 340. — Doppelverbb. v. aromatischen Aldehyden u. Estern mit Orthophosphorsäure (Raikow) 1220.
Einw. v. NaOH auf Benzaldehyd (Kohn u. Trantom) 193.
Benzolazosalicylaldehyd (Borsche) 1288.
Darst. d. Anisaldehyds (Labbé) 255.
o-Nitrovanillin (Pschorr u. Sumuleanu) 121.

Ketone.

Nitroketone (Angeli) 723. — Zers. von Semicarbazon (Kipping) 762.
Allotropie d. Benzophenons (Oechsner de Coninck) 340. — Alkylierung d. Ketone (Nef) 855.
Einw. v. Hydroxylamin u. Phenylhydrazin auf Dithiobenzoylaceton (Vaillant) 340.
Methylcyclohexanon (Wallach) 194. — Synthese v. Cyclopentanderivaten (Bouveault) 195. — Ketoxime (Petrenko-Kritschenko u. Kasanezky) 974.

Säuren.

Organ. Peroxyde (Vanino und Uhlfelder) 1095.
Einw. v. Dinitrochlorbenzol auf Kaliumbenzoat u. auf Acetamid (Kym) 294. — Nitrierung d. Benzoësäure u. ihres Methyl- u. Äthylesters (Holleman) 341. — Das symmetrische Chlorid d. p-Nitro-o-sulfobenzoësäure (Hollis) 902. — Merkurorgan. Verbb. d. Benzoësäure (Pesci) 1097.
Pseudophenylessigsäure (Braren u. Buchner) 811.
Einw. v. Phenylisocyanat u. -isothiocyanat auf zweibasische Säuren (Bénech) 1017.
Thermische Unterss. d. Protocatechusäure (Massol) 1289.
Einw. v. Natriumalkylaten auf Phtalylglycinester (Gabriel u. Colman) 1018. — 4-Oxyisocarbostyril (Gabriel u. Colman) 1021.
Isomerie der Hydro- u. Hexahydromelithsäure (de Stefani) 812.
Spaltung racemischer Verbb. in d. aktiven Komponenten (Fischer) 294; (Marckwald u. Mackenzie) 466.
Die isomeren Formylphenylessigester (Boerner) 122. — Einw. v. Phenylisocyanat und Anilin auf einige γ-Ketonsäuren (Klobb) 1289.
Schmelzpunkt von Formylphenylessigester (Wolf) 1098.
Isomere Phenylparakonsäuren (Fittig) 1290.
Mekonin-, Opian- u. Hemipinsäure (Leroy) 661.

Säureamide, -imide, -nitrile, -amidine und -hydrazide etc.

Metallderivv. d. Salicylhydramids (Delépine) 123. — Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd u. Salicylhydramid (Delépine u. Rivals) 123. — Einw. v. Kaliumhypobromit auf d. Amide d. Oxybenzoësäuren (Van Dam) 255. — Spaltung d. Benzenylmethylimidchlorids (v. Pechmann) 763. — Vinylidenoxanilid (v. Pechmann u. Ansel) 763.
Chloryl- u. Bromylphtalimid (Bredt u. Hof) 421. — Einw. v. Ammoniak und Anilin auf Phenylglycin-o-carbonsäure (Vorländer und Weissbrenner) 662. — Isomere Estersäuren der Phenylglycin-o-carbonsäure (Vorländer und v. Schilling) 662.

— Acetylierung d. Phenylglycin-o-carbonsäure (Vorländer u. Weissbrenner) 663.
Verseifung v. Benzonitril (Rabaut) 257.

Amidosäuren.

Einw. von Acetessigestern, sowie substituierten Acetessigestern auf p-Amidobenzoësäure (Troeger) 257. — α-Dichlorpropionthioamid (Troeger u. Ewers) 258. — Einw. v. Chlf. u. KOH auf o-Amidobenzoësäure (Elliot) 294. 812. — Spaltung einiger racemischer Amidosäuren in die optisch-aktiven Komponenten (Fischer) 341. — Funktionen d. o-Benzoylimidogruppe (Smith) 422. — Darst. v. Anthranilsäure aus Orthonitrotoluol (Preuss u. Binz) 1098.

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten; Styrolgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Fixation v. Natriumdisulfit auf d. doppelten Bindungen (Labbé) 258.
Acetylphenylacetylen und Benzoylphenylacetylen (Moureu u. Delange) 1290.

Phenole u. Phenoläther.

Anethol und seine Isomeren (Orndorff u. Morton) 903.
Eugenol, Safrol und Propylbrenzkatechin (Delange) 812.

Ketone.

Konfiguration d. sechs möglichen Benzalbis-acetylacetone (Schiff) 1099.

Säuren.

Umlagerungen v. o-Amino- und o-Nitrozimmtsäurenitrilen (Pschorr u. Wolfes) 123.
Verh. d. Amidophenole gg. Acetessigester (v. Pechmann) 342. — p-Dimethylamido-β-methylcumarin u. einige Homologe (v. Pechmann u. Schaal) 342. — p-Amido-β-methylcumarin (v. Pechmann u. Schwarz) 344. — Einw. von m-Amidophenol auf Acetessigester (v. Pechmann u. Schwarz) 345. — Tribromcumarin (Simonis und Wenzel) 603.

Einkernige hydroaromatische Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Nitrierung d. Menthans (Konowalow) 975.

Säuren.

Optisch aktive Transhexahydrophtalsäuren (Werner u. Conrad) 124.

Terpene, Campher und Harze.

Terpene.

Unters. der Terpenverbb. in d. Lavendelpflanze (Charabot) 506. — Verbb. des Lavendelöls während d. Vegetation (Charabot) 765.
Darst. ungesättigter KW-stoffe (Tschugaeff) 126. — Ortsbestimm. in d. Terpenreihe (Baeyer) 294.
Verbb. u. Wendungen d. Linaloolverbb. in d. Pflanzen (Charabot) 765.
Bildg. d. Camphens u. Menthens (Konowalow) 1101.
Nitrocamphan (Forster) 544. 812. — Spaltung d. racemischen Benzylidencamphers (Minguin) 663. — Camphan (Aschan) 1101.

Alkohole.

Neuer Terpenalkohol (Genvresse) 1021. — Isofenchylalkohol (Bertram u. Helle) 1101.
Einw. v. Menthol auf Acetessigester (Cohn) 904.
Borneol u. Isoborneol (Semmler) 856.
Cineolsäure (Rupe) 1131.

Aldehyde und Ketone.

Einw. d. Caro'schen Reagens auf Ketone (Baeyer u. Villiger) 295. 422. 1022.
Citronellal (Labbé) 195. — Citronellalacetal (Harries) 975.
Bildg. v. Citryl- u. Citronellylsulfiten des Bariums (Labbé) 196. — Kondensation v. Citral mit Aceton (Haarmann u. Reimer) 544. — Die beiden raumisomeren Formen des Citrals (Tiemann) 1023. — Die aldehydischen Bestandteile d. Verbenaöls u. Verbenon (Kerschbaum) 1024. — Berichtigung (Kerschbaum) 1291.
Umwandlung v. Dihydrocarvon in Carvenon durch Ameisensäure (Klages) 258. — Bemerkung (Kontakow u. Lutschinin) 467. — Umwandlung v. Carvon in Limonen (Tschugaeff) 857. — Stereoisomere u. racemische Verbb. (Cooper) 904. — Eine Dihydrodisulfonsäure vom Carvon derivierend (Labbé) 1155.
Einw. von Schwefelsäure auf Fenchon (Marsh) 196.
Tanaceton u. seine Derivv. (Semmler) 544. — Einfl. d. aktiven Wachstums auf die Bildg. v. Thujon u. Thujol (Charabot) 1025.
Pulegon u. Isopulegon (Harries u. Roeder) 196.
Aminocampholene (Blaise u. Blanc) 126. — Camphenylon (Blaise u. Blanc) 126.

765. — Einw. hydrolytischer Agenzien auf α-Dibromcampher u. Konst. d. Bromcamphorensäure (Lapworth) 198. — Spaltung von Campheroxim (Pope) 198. — Rechtscamphersaures Rechtslinks-α-phenetylamin (Pope u. Harvey) 198. — Konstitutionsformel d. Camphers (Bouveault) 198. — Verh. v. Campheroxim zu Kaliumhypobromit (Forster) 199. — Camphenylanaldehyd u. Camphenylansäure (Bredt und Jagelki) 259. — Konst. des Camphers u. seiner Derivv. (Bredt) 259. — Refraktion, Dispersion u. Rotationsvermögen einiger Alkylcampher (Haller u. Müller) 297. — Einw. v. rauchender Salpetersäure auf α-Dibromcampher (Lapworth und Chapman) 467. 857. — Molekularvolum einiger Campherderivv. (Haller u. Müller) 506. — Oxydation d. Camphers (Étard) 724. — Einige Säuren vom α-Dibromcampher (Lapworth und Chapman) 766. 1026. — Neue Rk. aromatischer Aldehyde mit Natriumborneol (Haller) 813. — Isocampher (Rimini) 857. — Kondensationsverbb. v. Aminen und Campheroxalsäure (Tingle) 905. — Neue Unterss. in d. Camphergruppe (Rimini) 1025. — Dampfdruck d. Camphers (Allen) 1025.

Amine.

Amine mit Campherkern (Blanc) 847. 664. — Vinylamin d. Camphergruppe (Duden u. Macintyre) 664. — Benzolsulfamide primärer Basen (Duden) 664; (Willstätter und Lessing) 665. — Eine zur Demonstration geeignete Erscheinung d. chem. Gleichgew. (Duden) 665.
Bornylaminderivv. (Forster) 198.

Säuren.

Bromderivv. d. Pyrocamphensäure (Gardner) 665.
Einw. v. $AlCl_3$ auf Camphensäureanhydrid (Blanc) 199. 297. — Camphersäure: Synthese d. 2,3,3-Trimethylcyclopentanons (Noyes) 422. 724. — Analyt. Unterss. über d. Camphersäure (Balbiano) 467. — Einw. v. Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid (Lees und Perkin jr.) 545. — Synthese d. Campholsäure (Haller und Blanc) 603. — Synthese d. Phorons d. Camphersäure (Bouveault) 604. 767.
Isomere partielle racemische Salze, welche fünfwertigen Stickstoff enthalten (Kipping) 767.
Konfiguration d. Camphersäure (Walker u. Wood) 768. 1027. — Konst. d. Camphersäure (Walker) 769. 1027.
Camphol- u. Isolauronolsäure (Walker u. Cormack) 770. 1027. — Konst. d. Isolauronsäure (Blanc) 906. 1156.

Ätherische Öle.

Das ätherische Öl d. Pappelknospen (Fichter u. Katz) 127. — Genesis d. Terpenbestandteile d. Bergamottöls (Charabot) 260. — Geraniumöl (Jeancard u. Satie) 348. — Zus. d. Sandelholzöls (Guerbet) 604. 859. — Die terpenfreien Citronen- u. Pomeranzenöle d. Handels (Wender u. Gregor) 818. — Das Öl v. Carthamus tinctorius (Le Sueur) 857. — Westindisches Sandelholzöl (Deussen) 858. — Bestandteile d. westindischen Sandelholzöles (v. Soden) 858. — Chrysanthemumöl (Perrier) 828. — Ätherische Öle (Schimmel & Co.) 906. — Verh. d. Geruchsstoffe gegen fl. Luft (Erdmann) 906. — Petersilienöl (Bignami u. Testoni) 975. — Sadebaumöl (Fromm) 1220.

Harze.

Harzöl (Kraemer u. Spilker) 297. — Natur d. Kautschuks (Weber) 859.

Mehrkernige aromatische Verbindungen; Diphenylgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Die Acetale d. Phenols (Fosse) 813.
Ursache d. Farbenveränderung d. Congorots durch Säuren (Schimansky) 423.
Hydrierte Derivv. d. Diphenyl- und Triphenylmethans (Vorländer) 127. — Formaldehydverb. d. Hydroresorcins (Vorländer u. Kalkow) 128. — Hydroresorcine mit aromatischen Aldehyden (Vorländer u. Strauss) 129. — Synthese v. Homologen d. Diphenylmethans (Weiler) 724. — Diphenylmethanoloxyd (Auger) 1291.
Berichtigung (Gnehm) 130. — Salze und Basen aus Triphenylmethanfarbstoffen (Hantzsch) 908.
Einw. v. Aldehyden auf Phenylessigsäure u. Benzylcyanid (v. Walther u. Wetzlich) 909.

Alkohole.

Tetrabromphenolphtaleïn (Meyer) 1291.

Aldehyde und Ketone.

Löslichkeit d. Benzophenons (Derrien) 814.
Konst. d. Auramins (Stock) 546. — Verbb. d. basischen Farbstoffe mit sauren Substanzen (Seyewetz) 911.
Einw. von Benzoylchlorid auf d. Phenylhydrazone d. Benzoins (Freer) 130.

Säuren.

Tautomerie d. Benzoylbenzoësäure (Haller und Guyot) 260. — Dichlordimethylamidobenzoylbenzoësäure (Severin) 814.
Anisnitril (Henry) 130. 200.

Kondensierte mehrkernige Verbb.

Inden- und Hydrindengruppe.

Neue Sythesen v. Inden (Kipping u. Hall) 770. 1027. — Hydrinden u. neues Oxyhydrinden 861. — Kondensationsprodd. d. Indens u. Fluorens (Thiele) 976.

Naphtalingruppe.

Umlagerung v. 1,8- u. 1,5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosonaphtole (Friedländer) 298. — α-Naphtyljodidchlorid, α-Jodosonaphtalin, α_1-α_1-Dijod-α_2-α_2-dinaphtyl, α-Naphtylphenyljodiniumhydroxyd (Willgerodt u. Schloesser) 814. — Maximaldruck d. Naphtalindampfes (Allen) 1027.
Naphtylierte Phenylendiamine (Merz und Strasser) 348. — 1,4-Chlornaphtylamin (Reverdin und Crépieux) 815. 1291. — Racemisierung bei d. Bildg. v. Benzylidenbenzoyl- u. Acetylderivv. d. Dextro-ac-tetrahydro-β-naphtylamins (Pope u. Harvey) 862.
1-3-5-Naphtalinsulfosäure (Erdmann) 130.
Esterifikation v. β-Naphtolderivv. (Davis) 131. 349. — Abel's Dibenzol-azo-β-dinaphtolmethan u. Dinitroso-β-dinaphtolmethan (Moehlau u. Strohbach) 863. — Brillantechtrot G (Kohner) 912.
Naphtopurpurin (Joubert) 469. — Derivv. d. Dibrom-α-naphtochinons (Liebermann) 666. — Einw. v. Stickstofftrioxyd auf α-Naphtochinon (Schmidt) 666.
Derivv. d. Naphtalsäure (Anselm u. Zuckmayer) 200. — Darst. d. Naphtalsäure (Jaubert) 816.

Phenanthren-, Fluoren- und Anthracengruppe.

Synthese v. (1)- u. (3)-Methoxyphenanthren (Pschorr, Wolfes und Buckow) 469. — Synthese v. Pseudothebaol (Pschorr) 471.
Synthese d. Picens (Hirn) 131. — Konst. d. Chrysensäure (Graebe) 816.
Fluoren- und Indenoxalester (Wislicenus) 864.
Konst. d. Naphtoylbenzoësäure d. Naphtanthrachinons u. Naphtanthracens (Gabriel u. Colman) 605. — Naphtoylbenzoësäure (Gabriel u. Colman) 816.
Freiwillige Oxydation (Manchot) 132.
Anthraphenone (Perrier) 976. — Oxymethylanthrachinon (Marfori) 1292.
Aloeemodin u. Frangulaemodin (Oesterle) 423.

Glucoside, Bitterstoffe, Farbstoffe.

Glucoside.

Glucoside (Ryan) 201.
Curangin (Boorsma) 298. — Apiin und Apigenin (Perkin) 669. 1027. — Salicin und seine Spaltung (Voswinkel) 771. — Zuckerbestandteile einiger Glucoside (Votoček) 816. — Neues Glucosid aus Weidenrinde (Jowett) 1102. 1224.

Farbstoffe, natürliche.

Konst. d. Brasilins (Kostanecki u. Feuerstein) 188. 605. — Brasilin u. Hämatoxylin (Gilbody u. Perkin jr.) 298. — Dextro-, Lävo und inaktive Usninsäure (Widman) 424. — Abkömmlinge d. Carminsäure (Liebermann, Höring u. Wiedermann) 478. — Embeliasäure (Heffter u. Feuerstein) 606. — Farbstoff d. Orlean (Zwick) 607. — Die gelben Farbstoffe verschiedener Gerbsubstanzen (Perkin) 669. 1027. — Usninsäure (Widman) 864. — Brasilin (Gilbody u. Yates) 1292. — Hämatoxylin (Perkin jr. und Yates) 1293.

III. Heterocyklische Verbb.

Bildg. heterocyklischer Verbb. (Ruhemann u. Stapleton) 547. 816.

Furfurangruppe.

Glykol und Aldol der Furanreihe (Lindauer) 607.
Benzoilfurfuran (Marquis) 289.
Dibrombutantetracarbonsäureester u. die Synthese d. Tetrahydrofurfuran-2,5-dicarbonsäure (Lean) 507.

Pyrrolgruppe.

Konst. d. Metallsalipyrine (Bourgeois) 201. — Einw. v. Jod auf Antipyrin (Bougault) 507. — Jodantipyrin (Bougault) 507. — Pyrrolaldehyd (Bamberger und Djierdjian) 669. — Einw. v. Bromoform u. auf Pyrrole (Bocchi) 817.
Synthese d. Hygrinsäure (Willstätter) 1156.
Einw. v. Aminen auf Dibromtriacetonamin (Pauly u. Boehm) 977.

Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

Neue Rkk. Indolbasen u. d. albuminoide Körper (Gnezda) 260. — Einw. v. Alkyljodiden auf d. Indole (Plancher) 867.
Synthese v. Indolinbasen (Brunner) 912. — α-Methylketol (v. Walther u. Clemen) 1158.
Darst. d. Phenylindoxyls (Henze) 134.
Verh. d. Indigotins in d. Kalischmelze (Hentschel) 350. — Krystallform d. Indigo (Kley) 771. — Indican (Hazewinkel) 1294.

Dibenzopyrrol oder Carbazol.

Umwandlungen von Tetrahydrocarbazol (Plancher) 1027.

Azole.

Indogenide d. Pyrazolreihe (Tambor) 977.
Umlagerung d. Bisisopropylazimethylens in ein Pyrazolinderiv. (Franke) 425. — Die sogenannten Isopyrazolderivv. (Stolz) 547.
1-Phenyl-4-methylpyrazolon (Fichter, Enzenauer u. Uellenberg) 670. — Verbb. d. Jodantipyrins mit d. Merkurisalzen (Bougault) 725. — Neue Verb. v. Quecksilberchlorid mit Antipyrin (Ville und Astre) 914. — Neue Verbb. v. Quecksilberhaloiden mit Antipyrin (Ville und Astre) 1295.
Konst. v. Amarin (Japp und Moir) 184. 1224. — Rkk. d. sogen. Dibenzylamarins (Japp u. Moir) 201. — Isoamarin (Snape) 202; (Japp u. Moir) 548.
Einige amidierte α-Phenylbensthiazolderivv. (Kym) 299. — Einw. von Jodmethyl auf Dithiobiazolondisulfide (Busch u. Lingenbrink) 1160.
c-Substituierte Hydroxytriazole (Young u. Witham) 474. 818. — Neue Synthese v. Phenyloxytriazolen (Rupe u. Labhardt) 548. — Unsymmetrische Phenylhydrazinderivv. (Rupe u. Labhardt) 550.

Pyrone.

Hydroxylaminderivv. d. Tetrahydropyronverbb. (Petrenko-Kritschenko) 607. 868. — Synthese d. Tetrahydropyronverbb. (Petrenko-Kritschenko u. Jeltschaninow) 608. — β-Methyl-3-oxy-pheno-γ-pyron (β-Methyl-3-oxychromon) (Bloch und v. Kostanecki) 671. — Bisphenyläthilentetrahydropyroncarbonsäure(Coen)725.
3-3'-Dioxyflavon (v. Harpe u. v. Kostanecki) 550. — 2,3',4'-Trioxyflavon (v. Kostanecki u. Schmidt) 551. — Aufbau d. Flavons aus seinen Spaltungsprodd. (v. Kostanecki u. Tambor) 552.
Luteolin (Perkin) 300.

Pyridingruppe.

Chlorderivv. d. Pyridins (Seel u. Dootson) 135. 350. 552. 818. — α-α_1-Methylpyridincarbonsäure (Ladenburg und Scholtze) 1103. — Ein neues Trimethylpyridin (Guareschi) 1161.
Anlagerung v. Formaldehyd an α-γ-Lutidin (Engels) 1103. — Überführung v. Lutidindicarbonsäureester in Diamidolutidin (Mohr) 1161.
Pyridincarbonsäuren (Pinner) 1225. — α-α'-Methylpyridincarbonsäure (Pinner u. Lewin) 1226. — Umwandlung von Pyrocinchonsäureanhydrid in d. fumaroide Form d. Pyrocinchonsäure (Molinari) 1295.
Abnorm zusammengesetzte Goldchloriddoppelsalze organ. Basen (Fenner und Tafel) 136.

Chinolingruppe.

Einw. v. Jod auf Piperidin, Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin (Schmidt) 137. — Spaltung von Tetrahydrochinaldin (Pope u. Peachey) 202. — p-Amidochinolin und einige Derivv. desselben (Knüppel) 261. — Einw. von Aldehyden auf Chinolinderivv. (Königs) 300. — Überführung v. Chinaalkaloiden in Derivv. d. γ-Phenylchinolins (Königs) 474. — Tetrahydro-α-chinolylpropionsäure (Königs) 478. — Neue Derivv. d. o-p-ana-Trimethylchinolins (Wikander) 819. — Nomenklatur u. Schreibweise v. Chinopyridinen u. Chinochinolinen, zu denen die sogen. „Phenanthroline" gehören (Willgerodt) 1028.
Spaltung von Tetrahydroparatoluchinaldin (Pope u. Rich) 203. — Charakteristik racemischer Fll. (Kipping u. Pope) 204. — Unterscheidung zwischen nichtracemischen u. racemischen Fll. (Pope u. Peachey) 204.
Synthese v. α- u. γ-Oxychinolinen (Camps) 137. 426. — γ Oxycarbostyril aus Anthranilsäure (Erdmann) 802.
Glaukoninsäuren (Doebner) 819.
2'-Methyl-1.2-Naphtacridin (Ullmann und Naef) 979.—2'-Methyl-3'-amido-1.2-naphtacridin (Ullmann u. Naef) 980.

Pflanzenalkaloide.

Alkaloide d. Lupinensamen (Schmidt) 138 — Alkaloide d. Samen v. Lupinus angustifolius u. v. Lupinus perennis (Callsen) 138. — Verh. d. Jodoforms und Chloroforms gegen Strychnin (Trowbridge) 139. — Einw. d. Methylenjodids auf Strychnin (Trowbridge) 139. — Narceïn (Leroy) 302. — Geschichte der Konst. d. Alkaloide (Dohme) 350. — Die stickstofffreien Spaltungsprodd. d. Morphins (Vongerichten) 608. — Cotarnin (Freund) 610. — Alkylthiosulfonsäure Salze von organ. Basen (Troeger u. Linde) 611. — Ricinin (Evans) 612. — Alkaloidgehalt javanischer Granatrinde (Beckurts) 612. — Einw. v. Chlor auf Strychnin (Minunni u. Ortoleva) 726. — Pilocarpin u. die Alkaloide der Jaborandiblätter (Jowett) 771. 1080. — Solanaceenalkaloide (Godamer) 868. — Oxydationsprodd. d. Cotarnins (Wulf) 1029. — Morphin (Partheil u. Gronover) 1103. — Die Alkaloide der Samen von Anagyris foetida (Schmidt) 1162. — Anagyrin (Litterscheid) 1163; (Klostermann) 1163. — Einw. v. Kaliumpermanganat auf Basen (Willstätter) 1164. — Verh. d. Cytisins. d. Carpaïns u. d. Conhydrins zu Phenylsenföl (Litterscheid) 1164.

Aconitalkaloide (Dunstan u. Read) 139. 351.
Oxymethylentropinon (Willstädter und Iglauer) 553. — Rk. d. Dimethylpiperidins mit Halogenen (Willstädter) 554. — Alkalisalze v. Amidoketonen (Willstädter u. Bode 556. — Reduktion v. Tropinon zu Tropin u. Tropan (Willstätter u. Iglauer) 1164.
Optische Eigenschaften d. Granatan- und Tropankerne (Piccinini) 140. 820.

Azine.

Orthochinoide Struktur v. Safranin-, Oxazin- und Thiazinfarbstoffen (Green) 140. — Eosinmethylenblau (Rosin) 351.
Neue Synthese in der Chinazolingruppe (Bogert u. Gotthelf) 914.
Platzwechsel d. orthochinoiden Doppelbindungen in d. Azoniumkörpern (Kehrmann) 612. — Elektrolytische Darst. indulinartiger Farbstoffe (Löb) 672. — Diazotation des Safranins (Jaubert) 772. — Elektrolytische Darst. von Indulinfarbstoffen (Szarvasy) 820. — Kondensation des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit Isorosindulin (Schaposchnikow) 981. — Einw. v. Tetramethyldiamidobenzhydrol auf Rosindulin u. Isorosindulin (Moehlau u. Schaposchnikoff) 1166. — Bildungsrkk. d. Safranine (Hardin) 1226.
Neue Osazone u. Tetrazone (Auden) 204. — Umwandlung v. Tetrazin- in Triazolderivv. (Busch u. Heinrichs) 672. — Das benachbarte Dihydrotetrazin (Pechmann u. Bauer) 820.

Eiweisskörper.

Bildung von Alkohol bei der Fäulnis von Proteïnsubstanzen (Vitali) 141. — Eiweifskörper d. Kuhmilch (Storch) 142. — Ultraviolette Absorptionsspektra von Albuminoiden (Blyth) 205. — Die physikalischen Zustandsänderungen d. Eiweifskörper (Pauli) 205. — Oxydation von krystallisiertem Eiweifs durch Wasserstoffsuperoxyd (Schultz) 303. — Bindungsweise d. Stickstoffs in primären Albumosen (Friedmann) 308. — Der durch Säuren abspaltbare Stickstoff der Eiweifskörper (Henderson) 303. — Konst. des Lysins (Ellinger) 304. — Zus. des Hühnereies (Juckenack) 304. — Glutinpeptonbrom- u. -jodhydrat (Levites) 427. — Krystallisierte Fibrine (Maillard) 479. — Glutinpeptonbrom- u. -jodhydrat (Paal) 674. — Verteilung d. Stickstoffs im Eiweifsmolek. (Hausmann) 726. — Mucin (Levene) 772.
Bildung von Basen aus Eiweifs (Cohn) 982.

V. Physiologische Chemie.

Einfl. einer tierischen Membran auf die Diffusion verschiedener Körper (Hedin) 206.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Rhabarberstoffe u. damit verwandte Körper (Liebermann) 869. — Umwandlungen, welche bei den im Dunkeln entwickelten Pflanzen stattfinden (André) 1228.
Zucker in d. Stengeln d. Mais (Istrati u. Oettinger) 48. — Vork. d. Mannocellulose in d. Holzgewebe d. gymnospermen Pflanzen (Bertrand) 207. 556. — Vork. v. Invertase in Gramineen (O'Sullivan) 773. 1229. — Zellmembran bei Laub- u. Lebermoosen (Czapek) 1031. — Natürliche Pflanzengallerten (Carles) 1229.
Plasminsäure (Ascoli) 48.
Vork. v. Formaldehyd in Pflanzen (Pollacci) 821. — Vork. v. „Dulcit“ in d. Rinde von Evonymus artropurpureus (Hoehnel) 869.
Nachw. v. Histidin u. Lysin (Schulze u. Winterstein) 44. — Vork. v. Histidin u. Lysin in Keimpflanzen (Schulze) 45. — Rkk. d. Phrenosins, d. Cerebrogalactosids aus d. menschlichen Gehirn (Thudichum) 262. — Vork. v. Albumin, Albumose u. Pepton in d. vegetativen Pflanzenteilen (Bokorny) 1133.
Chemie d. Chlorophylls (Marchlewski) 45. 480. 1133. — Der Farbstoff v. Digitalis (Adrian u. Trillat) 207. 556. — Grüne Farbstoffe v. Amanita muscaria (Griffiths) 352. — Chloroglobin (Tswett) 480.
Derrid u. Pachyrhizid (Van Sillevoldt) 208.
Die Blausäure d. Samen d. Gattung Vicia (Bruyning jr. u. Van Haarst) 208. — Lokalisation d. Myrosins u. d. Gummis bei d. Gattung Moringa (Jadin) 821.
Phytochem. Unterss. (Greshoff) 1297.
Aschenanalyse einer Kokosnufs (Bachofen) 481. — Gehalt d. Platanenblätter an Nährstoffen (Tucker u. Tollens) 821.
Zus. v. Apios Tuberosa (Brighetti) 914.

Pflanzenphysiologie.

Entwickelung d. mineralischen Substanzen

während d. Keimung (André) 305. — Physiol. Funktion d. Enzyme im Leben d. Pflanzen (Soave) 557. — Lösliche Fermente während d. Keimung (Bourquelot u. Hérissey) 557. — Verdauung der Reservestoffe in d. Samen (Masé) 727. — Seminase (Bourquelot u. Hérissey) 727. 1133. — Keimung d. Olive (Sani) 773. — Umwandlung organ. Substanzen während d. Keimung (André) 822. — Kohlehydrate d. Samen v. Luzerne u. Foenum graecum (Bourquelot u. Hérissey) 822.

Nitragin u. die Funktion d. Wurzelknöllchen d. Leguminosen (Dawson) 773. — Chlorophyllassimilation (Pollacci) 822. — Physiol. Vorgänge, welche die Chlorose beim Weinstock begleiten (Curtel) 1133.

Absorption d. Jods durch d. Gewächse (Bourcet) 44. 352. — Rückbildg. d. Eiweifsstoffe aus deren Zerfallsprodd. (Prianischnikow) 352. — Bildg. d. Vanillins in d. Vanillefrucht (Busse) 557. — Bildg. d. Verbb. d. Mentholreihe in d. Pflanzen (Charabot) 728. — Nachw. u. Bildg. v. Vanillin in d. Kartoffelschalen (Braeutigam) 728. — Eiweifszerfall u. Eiweifsbildg. in d. Pflanze (Schulze) 1081.

Verteilung d. diastatischen Enzyme in d. Kartoffelpflanze (Mayer) 823. — Verh. d. Nukleïne beim Hunger (Nemser) 915.

Plasmolyse (Vandevelde) 481. — Giftigkeit d. Alkalierdverbb. für höhere Pflanzen (Coupin) 869.

Tierchemie.

Geruchssinn u. die wichtigsten Riechstoffe (Erdmann) 674. 824. 1032; (Hesse) 728. 824; (Walbaum) 1134.

Bestandteile des Tierkörpers.

Das neutrale Hämatinspektrum (Arnold) 209. — Spektroskopie d. Blutes (Arnold) 306. — Tierische Säfte u. Gewebe in physikalisch-chem. Beziehung (Oker-Blom) 481. 824. — Spaltungsprodd. d. Hämatins (Küster) 728. — Mikrokrystallographisches Verh. d. Wirbeltierblutes (Kobert) 773. — Färbekraft u. Eigenschaft d. menschlichen Blutes (Rosin u. Jellinek) 774. — Alkalescenzbest. in kleinen Blutmengen (Hladik) 774. — Spez. Wärme d. Blutes (Berthelot) 869; (Bordier) 869.

Schilddrüse als entgiftendes Organ (Blum) 209.

Die Koexistenz einer reduzierenden u. einer oxydierenden Diastase in d. tierischen Organen (Abelous u. Gérard) 210. — Brenzkatechinähnliche Substanz d. Nebennieren (v. Fürth) 729.

Kommt in d. Sepia-Schulpe Cellulose vor? (Schulz) 729.

Isolierung v. Glykogen aus Pferdefleisch u. aus Fleischpräparaten (Breustedt) 482.

Vork. d. Milchsäure im tierischen Organismus (Morishima) 45. — Nukleïnsäure aus unreifer Lachsmilch (Herlant) 870.

Chemie d. Ovarialmucoide (Leathes) 45. — Eigenschaften d. Glutins (Mörner) 45. — Nucleone (Krüger) 46. — In W. lösliches Serumglobulin (Marcus) 46. — Cystin (Mörner) 46. — Benzoylierung d. Hexonbasen (Lawrow) 46.

Extraktivstoffe d. Muskels (Siegfried) 47. — Phosphor im Muskel (Macleod) 47. — Zers. v. Eiweifsstoffen durch Säuren (Bokorny) 48.

Best. d. reduzierenden Kraft d. Harns (Rosin) 48; (Spiegel u. Peritz) 675. — Die rotbraunen Farbstoffe bei d. Best. d. Harnindicans (Wang) 48. — Organ. Phosphorverbb. im Säuglingsharn (Keller) 729. — Einw. v. Jodlsgg. u. alkalischer Permanganatlsg. auf Harnsäure (Jolles) 780.

Caseïn d. Frauenmilch (Kobrak) 1134.

Reduktion d. Cholesterins zu Koprosterin im menschlichen Darmkanal (Müller) 780.

Normales Vork. d. As bei d. Tieren (Gautier) 210. 353. — Chem. Zus. d. Neugeborenen (Camerer jr.) 675. — Lokalisation von Arsen bei den Tieren (Gautier) 675. 1134.

Tierphysiologie.

Verh. animalischer Nahrungsmittel im menschlichen Organismus (Micko, Müller, Poda u. Prausnitz) 676. — Temperatur d. nüchternen Körpers u. Assimilationsgeschwindigkeit d. Kohlehydrate (Mosso) 775. — Chemie u. Physiologie d. Schilddrüse (Oswald) 825. — Leberglykogen während d. Schwangerschaft (Charrin u. Guillemonat) 825. — Absorption u. Assimilation d. Eiweifskörper u. Fette Mosso) 870. — Kraftwert d. Fleisches u. d. Eiweifsstoffe (Pflüger) 915.

Elimination d. Kohlensäure bei d. Respiration (Grandis) 870.

Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs im menschlichen Blute (Loewy) 49. — Einw. der durch d. Magen zugeführten alkalischen Substanzen auf d. Alkoholescenz d. Blutes (Pergami) 49. — Schicksale d. Seifen im Tierkörper (Munk) 676. — Eine durch Fütterung mit Ammoniumsulfat erzeugte chem. Veränderung des Blutes (Rumpf u. Schumm) 1082. — Beziehungen d. Eisens zur Blutbildg. (Abderhalden) 1134.

Einflufs d. Theïns auf die Ausscheidung

v. Alkalien im Harne (Katsuyama) 49. — Einw. v. H_2O_2 auf Harn (Cotton) 50. — Oxydation d. Harns (Cotton) 483.
Einfl. d. Alkohols auf d. Muskelarbeit (Scheffer) 870. — Eiweifsumsatz und Ansatz bei d. Muskelarbeit (Caspari) 1135.
Einfl. einiger Alkohole auf d. Verdauung d. Eiweifskörper (Laborde) 50. — Verdauung d. Kohlehydrate bei Aplysien (Röhmann) 50. — Resorption d. Eisens (Abderhalden) 306. — Resorption d. Zucker (Hédon) 558. — Verdauung d. Fibrins u. Albumins durch Papaïn (Harlay) 676. — Unsere Kenntnisse von dem Chemismus der Magenverdauung (Schuyten) 825. — Reizbarkeit d. Schleimhaut d. Verdauungskanals (Walter) 916; (Bruno) 916. — Organ. Phosphor der Frauenmilch- u. d. Kuhmilchfäces (Müller) 916. — Einfl. d. Labfermentes auf d. Verdauung d. Milcheiweifses (Zuntz) 1135. — Einw. d. Galle auf d. Verdauungsvorgänge (Zuntz) 1135. — Einw. v. Papaïn auf Pepsin u. Pankreatin (Harlay) 1229.
Stoffwechselverss. mit Edestin (Leipziger) 210. — Stoffwechsel eines Vegetariers (Rumpf u. Schumm) 306. — Veränderungen d. Gesamtstoffwechsels bei Vergiftung mit Pulegon (Lindemann) 306. — Schwefelausscheidung bei Säuglingen (Freund) 306. — Stickstoffausscheidung beim Menschen (Neumann) 558. — Stoffwechselverss. bei schweren Anämien (Moraczewski) 677. — Nukleïnstoffwechsel (Loewi) 871. — Bei Plasmon- u. Fleischnahrung ausgeschiedene Kote (Micko) 917. — Einfl. d. Ichthalbin auf d. Stoffwechsel (Rolly u. Saam) 1297.
Entstehung von Fett aus Eiweifs (Pflüger) 50. — Chinosol (Brahm) 50. — Kochsalzgehalt d. Knorpels (v. Bunge) 51. — Abbau d. Caffeïns im Organismus d. Kaninchens (Krüger) 210. — Vorstufen d. Zuckerbildg. in d. Leber (Seegen) 1135. — Herkunft d. flüchtigen Fettsäuren in d. Butter (Zuntz) 1135.
Physiol. Wrkg. d. Formaldehyds (Bruni) 51. — Beziehungen zwischen d. diuretischen Wrkgg. u. osmotischen Eigenschaften d. Zucker (Hédon u. Arvous) 52. — Physiologie u. Pharmakologie d. Caffeïngruppe (Cohn) 211. — Verh. d. salzsauren Chitosamins im Tierkörper (Offer u. Fränkel) 211. — Die physiol. Wrkg. d. Protamine u. ihrer Spaltungsprodd. (Thompson) 306. — Physiol. u. therapeutische Bedeutung d. Jodipins (Hesse) 353. — Wrkgg. des 7- und des 3-Methylxanthins (Albanese) 558. — Wrkg. d. Nikotins auf d. Atmung (Winterberg) 559. — Giftwrkgg. d. Akroleïns (Lewin) 559. — Wrkg. d. Caffeïns u. d. Theobromins auf d. Herz (Bock) 559. — Wrkg. einiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe (Elfstrand) 560. — Assimilation d. Eisens (Abderhalden) 677. — Plasmon, ein neues Eiweifspräparat (Poda u. Prausnitz) 677. — Das chem. Verh. d. Arzneimittel u. Gifte im Organismus (Fränkel) 775. — Angebliche eiweifssparende Wrkg. d. Alkohols (Rosemann) 826. — Sidonal ein neues Gichtmittel (Blumenthal) 826. — Beziehung zwischen d. chem. Konst. u. d. physiol. Wrkg. d. alkylierten Derivv. d. Alkaloide (Rosenstein) 917. — Physiol. Eigenschaften d. Nitrile (Fiquet) 1032. — Absorption v. Jodiden durch d. menschliche Haut (Gallard) 1032. — Wrkg. fluoreszierender Stoffe auf Infusorien (Raab) 1135.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Einfl. d. schwefligen Säure auf d. Gärung (Müller-Thurgau) 52. — Denitrifikation u. Gärung (Wolf) 52. — Invertin (Osborne) 53. — Selbstgärung der Hefe (Lintner) 54. — Vermehrung d. Hefen ohne Gärung (Rosenstiehl) 507. — Hefepreſssaft u. Fällungsmittel (Albert u. Buchner) 677. 678. 1034. — Glykolyse (Umber) 776. — Parachymosin (Bang) 917. — Einw. d. Wärme auf Papaïn (Harlay) 918. — Gärung d. Galaktose (Dienert) 1033. — Biolog. Bedeutung d. Zymase für d. Hefe (Lindner) 1033. — Fermente (Friedenthal) 1136. — Gärung schwer vergärbarer Zuckerarten (Bendix) 1136. — Enzymbildg. bei d. Alkoholgärungspilzen (Klöcker) 1136. — Diastatisches Ferment im Hühnerei (Müller u. Masuyama) 1136. — Das in d. Milch vorhandene unorganisierte Ferment, die sog. Galaktase (v. Freudenreich) 1137.
Reifung v. zwei Arten Backsteinkäse (Laxa) 54. — Bedeutung der Milchsäurefermente für d. Bildg. v. Eiweifszersetzungsprodd. in Emmenthaler Käsen (Freudenreich und Jensen) 55. 213. 307. 731. —

Schimmelpilze und ihre industrielle Anwendung (Haury) 55. — Einteilung der Milchsäurebakterien d. Molkereigewerbes (Weigmann) 211. 212. — Unterss. über d. Fäulnis (Bienstock) 212. 562. — Assimilation d. freien atmosphärischen Stickstoffs durch in oberirdischen Pflanzenteilen lebende Mycelien (Hiltner) 212. — Sauere Milch u. Zähmilch (Troili-Peterson) 307. — Unterss. v. Butter u. Milch auf Tuberkelbacillen (Ascher) 307. — Einw. von Schimmelpilzen auf Arsen (Abel und Buttenberg) 428. — Chinonbildg. durch Streptothrix chromogena u. Lebensweise dieses Mikroben (Beijerinck) 429. — Assimilieren d. Alinitbakterien d. Luftstickstoff? (Stoklasa) 430. — Galaktase (Babcock und Russell) 430. 508. 560. — Verh. einiger Mikroorganismen in einem gefärbten Nährmittel (Cesaris-Demel) 509. — Reduktionsvermögen d. Bakterien (Müller) 509. — Antibakterieller Wert d. Akroleïns (Koch u. Fuchs) 509. — Unterss. über Pfeilgifte (Brieger) 510. — Anw. d. selenigen u. tellurigen S. in d. Bakteriologie (Scheurlen) 560. — Harnstoffzers. (Burchard) 561. — Reduzierende Eigenschaften der Bakterien (Klett) 561. — Einfluſs d. Sonnenlichtes auf Bakterien (Kedzior) 562. — Wrkg. d. Benzylsenföls auf d. Wachstum des Rahmpilzes (Beijerinck) 562. — Thermophile Bakterien (Michaelis) 562. — Neues Nährsubstrat (Mankowski) 679. — Bedeutung d. Bakterien für d. Entwickelung d. Pflanzen (Stoklasa) 679. — Ausschleudern v. Mikroorganismen unter Zuhilfenahme v. Fällungsmitteln (Zikes) 680. — Bakteriologie d. Milch (Calm u. Shinert) 730. — Milchsäurebakterien (Mac Donnell) 731. — Sind Bakterien d. Ursache d. Tabakfermentation? (Loew) 731. — Oxalsäurebildg. durch Bakterien (Zopf) 731. — Biologie d. peptonisierenden Milchbakterien (Kalischer) 776. — Buttersäuregärung (Schattenfroh u. Grassberger) 777. — Schwefeleisen u. Eisenoxydhydrat in d. Boden d. Limane und d. schwarzen Meeres (Jejunow) 778. — Die Nitrifikation des organ. Stickstoffs (Omeliansky) 918. — Kultur d. Nitrifikationsbakterien d. Bodens (Omeliansky) 918. — Gärung d. Cellulose (Omeliansky) 918. — Einfl. organ. Substanzen auf d. Arbeit d. Nitrifikationsmikroben (Winogradsky u. Omeliansky) 918. — Dextranbildner (Boekhout) 919. — Schwefelwasserstoffbildung in den Stadtgräben (Beijerinck) 1034. — Einige in reifen Käsen gefundene Milchsäurebakterien (Leichmann u. v. Bazarewski) 1137. 1297. — Bildg. gasförmiger Phosphorverbb. bei d. Fäulnis (Stich) 1187. — Spaltung eines racemischen Körpers durch Schimmelpilze (Ulpiani u. Condelli) 1230. — Asymmetrie u. Leben (Ulpiani u. Condelli) 1230. — Bakteriol. Studien über d. Prodd. d. normalen Zuckerfabrikbetriebes (Laxa) 1298. — Einw. d. Milzbrandbacillus d. Kohlehydrate (Napias) 1299.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hygiene.

Fälschungen in Rumänien (Felix) 263. — Algen als Ursache d. Verunreinigung v. Trinkwasser (Moore) 510. — Verunreinigung d. Limmat (Thomann) 563. — Verunreinigte Wässer der Brunnen von Guillotière u. Brotteaux bei Lyon (Causse) 732. — Mikroskopische Unters. eines Abw. (Senft) 982. — Beziehungen zwischen d. Chlor- und Salpetersäuregehalt in verunreinigten Brunnenwässern (König) 1166. — Reinigung d. Wässer durch Halogene (Malméjac) 1167. — Verss. auf d. Versuchskläranlage der Pumpstation Charlottenburg (Schmidtmann, Proskauer u. Elsner, Baier u. Thiesing) 1167. — Zerstörende Wirkung v. CO_2-haltigem W. auf Eisen (Kröhnke) 1168. — Hygienische Bedeutung d. Nitrite im Trinkwasser (Schaer) 1231.

Biologische Abwasserreinigungsverfahren (Dunbar) 510. — Wasserreinigung (Pfuhl) 563. — Abwasserfrage (Weigelt) 680.

Gehalt d. Tabakrauches an Kohlenoxyd (Wahl) 263. — Rauchprodd. d. Tabaks (Thoms) 826. — Schädlichkeit d. Ringofengase für die Vegetation (Cramer) 982. — Eintritt von Kohlenoxyd in die Zimmerluft bei Benutzung von Gasöfen (Gärtner) 1168. 1231.

Neue Verwendungsarten d. Formaldehyds (v. Walther und Schlossmann) 263. — Neue Desinfektionsmethode mittels Formaldehyd (Enoch) 511.

Kleiderdesinfektion mittels Formol (Bositzky) 308. — Spezifische Wärme einiger organischer Substanzen (Fleury) 680.

Gesundheitsschädlichkeit bleihaltiger Gebrauchsgegenstände (Beythien) 1169.

Nahrungsmittel.

Verss. zur Reinigung v. Milch (Dunbar u. Kister) 264. — Wirkg. d. Borsäure und d. Borax (Liebreich) 680. — Zulässigkeit d. Anw. von Chemikalien zur Konservierung v. Lebensmitteln (Gruber) 682. — Wiederherstellung der Verkäsungsfähigkeit erhitzter Milch (Klein u. Kirsten) 983. 1169. 1170. 1232. — Fremde Farbstoffe in d. Milch (Leach) 1169. — Schmutzgehalt der Milch (Bohrisch und Beythien) 1299.

Ursachen des Ranzigwerdens der Butter (Reinmann) 827. 983. 984. — Ranzigwerden d. Butter (Hanuš) 1299.

Manur (Zega) 985.

Vanillin in Weinessig (Stocký) 1170; in Essigessenzen (Frobenius) 1232.

Das sogen. „Grauwerden" der Schlackwurst (Meyer) 512. — Zusatz schwefligsaurer Salze zum Fleische (Bornträger) 682. — Zus. u. Nahrungswert d. Säugetiere, Vögel u. Reptilien (Balland) 732. — Verteilung der Nährstoffe in den Hühnereiern (Lebbin) 1232.

Ein Fall v. Zinnvergiftung (Günther) 512. — Zinngehalt von Fleischkonserven (Wirthle) 985. — Konservieren v. Fisch u. Fleisch mit Salzen (Pettersen) 1252.

Chem. Veränderung d. Roggens u. Weizens beim Schimmeln (Dietrich) 683; (Scherpe) 986. — Ausnutzungs- und Stoffwechselverss. mit d. neuen Eiweifsnährpräparat „Plasmon" (Virchow) 828. — Fadenziehendes Brot (Juckenack) 1170.

Relative Verdaulichkeit einiger Nahrungsfette im Darmkanal d. Menschen (Lühng) 683. — Zucker als Nährstoff (Strohmer) 1232.

Analyse v. Cayennepfeffer (Kynaston) 828.

Gesundheitsschädlichkeit von Kinderspielwaren — Puppengeschirren — mit hohem Bleigehalt (Fraenkel) 1171. — Holländischer Kakao (Forster) 1171.

Fälschung.

Jahresber. von Altona über Fälschungen (Reinsch) 308. — Fälschungen in Österreich-Ungarn (Mansfeld) 563; in d. Ver. Staaten 565; in Belgien (Van den Berghe) 565; (Vanderplanken) 987; in Deutschland (Heinze) 986.

Eierkognak (Frühling) 733.

VIII. Medizinische Chemie.

Pankreassteine (Baldoni) 264. — Lipase bei pathologischen Zuständen (Achard u. Cler) 265. — Ochronose u. Melaninharn (Hecker u. Wolf) 265. — Fortgesetzter Gebrauch kleiner Mengen Borsäure (Liebreich) 616. — Zus. v. Nierensteinen (Spiegel) 616. — Typhusagglutinin (Winterberg) 616. — Chem. Verh. der Arzneimittel u. Gifte im Organismus (Kobert) 617. — Pepsinabsonderung (Roth) 618. — Wirkg. fluoreszierender Stoffe auf Infusorien (v. Tappeiner) 618. — Klinisch-chem. Studien (v. Stejskal u. Erben) 828. — Kommen d. menschlichen Pankreas u. d. Harn zuckerzerstörende Eigenschaften zu? (Pierallini) 828. — Elimination d. Natriumkakodylats durch den Harn (Imbert u. Badel) 829. — Entgiftungsapp. bei Vergiftungen durch Blausäure u. Cyankalium (Merck) 829. — Pseudomucin aus d. Eierstockcysten (Zängerle) 1035. — Fällbarkeit v. Farbbasen durch Ammoniumpersulfat (Pröscher) 1035. — Best. v. Alkohol im Blut der Mutter u. d. Fötus (Nicloux) 1035. — Veränderung d. Blutzus. nach Kochsalzinfusion (Magnus) 1036. — Therapeutische Wirkg. d. sauren Phosphoglycerate (Bardet) 1036. — Veränderungen im Jodgehalt d. Schilddrüse bei Neugeborenen (Charrin u. Bourcet) 1036. Acetonglykosurin (Ruschhaupt) 1036. — Ein Fall von Meningocele (Gulewitsch) 1037. — Indikanurin (Harnack) 1037. — Toxikologische Stellung d. Raphiden (Lewin) 1300.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Honthin (v. Sztankay) 143. — Die neuen Arzneimittel im zweiten Semester 1898 (Eichengrün) 143. — Wahl des Glases für die Gefäfse zum Sterilisieren und Konservieren d. Arzneilsgg. (Dian) 143. — Die neuen Arzneimittel im ersten Halbjahr 1899 (Eichengrün) 144. — Organische Fluorverbindungen (Valentiner) 145. — Rhabarber u. seine wirksamen Bestandteile (Tschirch) 214; (Hesse) 356. — Theorie der Arzneimittelsynthese (Fränkel) 214. — Tanocol (Altschul) 215. — Erwiderung auf vorstehende Berichtigung (Eichengrün) 215. — Neue Arzneimittel 216. 354. 355. 619. 871. 1208. 1209. 1210. 1301; (Overlach) 872. — Darstellung des Betulins durch Sublimation (Wheeler) 353. — Citronenextrakt und seine Ersatzmittel (Mitchell) 354. — Essigsäure zur Extraktion einiger Drogen (Squibb) 354. — Antiseptische Gase (Debuchy) 355. — Naftalan (Spiegel u. Naphtali) 356. 872. — Zinkoxyd-, Stärke-, Resorcinpaste (Schneider und Becker) 356. — Rhabarber u. ihre wirkenden Bestandteile (Hesse) 356. — Aspirin 618. — Untersuchung des Pepsins des Handels (Venturini u. Cotta) 618. 685. — Darstellung d. Liquor ferri albuminati (Verheiden) 620. — Arzneimittel der Phenetidingruppe (Springer) 620. — Epicarin (Eichengrün) 620. — Darst. des Liquor ferri oxydati dialysati (Wobbe) 621. — Tuberkulol (Merck) 683. — Präparate (Merck) 684. — Veränderung d. Kirschlorbeerwassers (Malméjac) 871. — Kryofin (Breitenstein) 872. — Die chem. Nährmittel d. Neuzeit (Eichengrün) 872. — Basicin (Kreidmann) 1208. — Sapodermin 1208. — Medizinische Seife (Sack) 1208. — Hedenal (Goldmann) 1208. — Resaldol (Hermann) 1209; (Eichengrün) 1209. — Verhütung v. Explosionen bei Darst. v. Phosphorbrei (Goede) 1209. — Ichthoform (Rabow und Galli-Valerio) 1210. — Einfl. des Wassergehaltes auf d. Drehungsvermögen alkohol. Campherlsgg. (Partheil u. Van Haaren) 1210. — Der Milchsaft v. Hura crepitans (Surie) 1210. — Einw. v. Natriumthiosulfat auf Antimonylkaliumtartrat (Faktor) 1211. — Reduktion des Quecksilbers durch Einw. v. H_2O_2 (Archetti) 1211. — Desinfektionskraft von „Creolin Pearson", Izal, „Jeyes' Fluid" (Neumann) 1211. — Unters. v. Pepsin (Slis) 1300. — Wrkg. des Dormiols (Peters) 1301. — Tannopin als Darmadstringens (Dörnberger) 1301.

X. Agrikulturchemie.

Thätigkeit d. Versuchsstation auf Hawaii (Maxwell) 357.

Zus. einiger schwedischer Bodenarten (Vesterberg) 357. — Normaler Phosphorsäuregehalt d. Ackererde (Pagnoul) 685. — Ausnutzung des im Bodenwasser gelösten Kalis durch d. Pflanzen (Schloesing fils) 686. — Verh. d. wasserlöslichen Phosphors. im Acker (Ullmann) 830. — Best. d. Benetzungswärme d. Ackerbodens (Mitscherlich) 830. — Analyse einer Probe sibirischer Ackererde (Sempolowski) 831. — Nachw. d. Kalkbedarfs v. Ackerboden (Wheeler, Hartwell und Sargent) 987. — Analytische Vorstudien über d. Erden d. Provinz Bari (d'Addiego) 988. — Verschiedene Formen d. Phosphorsäure im Boden und deren Best. (Emmerling) 988. — Beeinflussung der Feuchtbarkeit d. Ackererde mittels Schwefelkohlenstoff (Wollny) 1283. — Ackererden d. Kanton Redon in bezug auf d. Phosphorsäure (Lechartier) 1301.

Zus. v. Gründüngungsgewächsen (Immendorff) 358. — Welche Wiesen sind aufser mit Thomasmehl od. Superphosphat auch mit Kalisalzen zu düngen (Nessler) 359. — Einfl. v. Chlor- und anderen Verbb. auf d. Zus. u. d. Ertrag d. Kartoffeln (Sjollema) 360. — Schädlicher Einfl. d. Chilesalpeters auf die Vegetation der Zuckerrübe (Stoklasa) 360. — Die Phosphate und das Humussäureverf. (Hoffmeister) 361. — Wrkg. d. Kalkerde u. Magnesia in gebrannten Kalken u. Mergeln (Ulbricht) 362. — Bedeutung des Geflügelmistes als Düngemittel (Ulrich) 430. — Felddüngungsverss. mit Kalidüngekalk u. Fischguano (Baessler) 431. — Felddüngungsverss. mit Superphosphat

u. Thomasphosphatmehl zu Sommerung (Baessler) 431. — Düngewert der Ölkuchen (Malpeaux) 431. — Weitere Peronosporabekämpfungsmittel (Kelhofer) 432. — Wrkg. v. schwefelsaurem u. essigsaurem Kupfer bei Bekämpfung d. Peronospora (Passerini) 432. — Schädlichkeit d. perchlorathaltigen Natronsalpeters (Petermann) 686. — Verwertung d. Stallmistes (Birchmore) 989. — Best. d. Wirksamkeit d. organ. Stickstoffs in Düngemitteln (Johnson, Britton u. Jenkins) 1233. — Studium d. Phosphate (Schreiber) 1234. — Ein neuer Phosphatdünger (Zecchini) 1235.

Wirkg. der Leguminosenknöllchen in der Wasserkultur (Nobbe u. Hiltner) 363. — Tabakpflanze (Behrens) 363. — Wasserverbrauch d. Haferpflanze bei verschiedenem Wassergehalt u. bei verschiedener Düngung d. Bodens (v. Seelhorst) 364. — Einfl. d. Standweite auf d. Ausbildg. u. d. chem. Zus. d. Pflanzen (v. Seelhorst u. Panaotovic) 364. — Wurzelausscheidungen (Czapek) 364. — Wachstum einiger Süfswasseralgen (Bouilhac) 483. — Einfl. d. Salpeter- u. Ammoniakstickstoffs auf d. Entwickelung d. Mais (Mazé) 687. — Kulturvers. mit d. Pferdebohne (Seissl u. Grofs) 831. — Demonstrationsdüngungsverss. (Dafert) 831. — Gehalt d. ober- u. unterirdischen Teile d. Zuckerrübe an Mineralstoffen und Stickstoff (Schneidewind) 989. — Einfl. d. Stickstoffs auf d. Wurzelwachstum (Müller-Thurgau) 990. — Verhältnis v. Dextrose u. Lävulose in d. Blättern d. Rübe (Lindet) 991.

Best. der resorbierbaren Eiweifsstoffe in Futtermitteln (Bülow) 831. — Fütterungsverss. mit Blutmelasse (Lilienthal) 1235. — Melassefuttermittel mit Maiskeimen, resp. Malzkeimen (Schuftan) 1235. — Maiskeimmelasse als Futter für Milchvieh (Schulze) 1236. — Futterwert der Abdeckereiprodd. (Kadavermehl) (Voeltz) 1236.

Fütterungsverss. an einem Hunde mit stickstoffhaltigen Materialien (Kornauth) 365. 832. — Stoff- und Energieumsatz d. erwachsenen Rindes bei Erhaltungs- und Produktionsfutter (Kellner u. Köhler) 992.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Natürl. Färbungen d. Mineralien (Weinschenk) 365. — Genauere Best. d. Dichte d. Krystalle (v. Berkeley) 621.

Flammenrk. d. Kaliums in Silikaten (Cole) 56. — Vork. v. titan- u. vanadinhaltigen Magnetiten (Pope) 56. — Natürl. Sulfosalze (Guillemain) 57. — Verwitterungsprodd. d. Magnesiaglimmers (Zschimmer) 58. — Eisenanhäufungen in und unter Mooren (Van Bemmelen) 216. — Sulfate v. d. Formel $R_2SO_4 \cdot 2MSO_4$ (Mallet) 216. 873. — Mischungsgesetz d. Turmaline (Tschermak) 217. — Künstl. Korund (Mügge) 218. — Whewellit v. Brüx (Becke) 219. — Pseudomorphosen v. Cölestin nach Fasergips (Mügge) 219. — Kupferzinkallophan (d'Achiardi) 309. — Monazit v. Impilaks (Ramsay u. Zilliacus) 309. — Der Augit aus d. krystallinischen Kalksteine v. Mährisch-Altstadt-Goldenstein (Pelikan) 310. — Regelmäfsige Verwachsungen v. Arsen u. Arsenblüte (Mügge) 310. — Gips- u. Anhydritlagerstätten in d. Umgebung v. Oulx (Colomba) 310. — Kelyphit (Mrha) 310. — Axinit v. Japan (Zimányi) 366. — Zwei neue Hydrosilikate (Zambonini) 366. — Olivin Latiums (Zambonini) 366. — Von den afrikanischen Diamantlagerstätten (Beck) 367. — Die färbende Substanz im Rauchquarz (Koenigsberger) 367. — Graftonit (Penfield) 483. — Rafaëlit u. Paralaurionit (Smith) 484. 568. — Stokesit (Hutchinson) 484. — Neue Varietät d. Hornblende (Daly) 484. — Identität v. Binnit u. Tennantit (Prior u. Spencer) 485. — Cuprogoslarit (Rogers) 485. — Einw. v. Ammoniumchlorid auf Analcim u. Leucit (Clarke u. Steiger) 566. — Bemerkenswerte Minerallagerstätten der Westalpen (Weinschenk) 567. — Zus. d. natürl. Arsenate u. Phosphate (Hartley) 568. — Pyrit v. Montana (Zimányi) 569. — Neue Mineralien v. d. Zinkgruben zu Franklin (Penfield u. Warren) 569. — Plagionit, Heteromorphit und Semseyit (Spencer) 569. — Niobate u. Titanate d. seltenen Erden (Prior) 622. — Leadhillit aus d. alten Bleischlacken v. d. Mendip-Hills (Spencer) 623. — Wulfenit (Tacconi) 779. — Perowskit (Boeris) 779. — Korund in Ontario (Blue) 779. — Vestanit, Pyrophyllit u. Kaolin (Weibull) 780. — Granit v. Miask (Pirsson) 872.

Mineralien u. Pseudomorphosen d. Minen v. Malfidano (Millosevich) 872. — Feldspatstudien (Viola) 919. — Konst. und Genese d. natürl. Eisensulfate (Scharizer) 919. — Anatas u. Brookit v. d. Piattagrande bei Sondals (Brugnatelli) 920. — Chrysolith-(Olivin)-Krystalle aus d. Meteoriten v. Pawlodarsk (v. Jeremejew) 920. — Chem. Bestand d. Plagioklas (Tarassenko) 920. — Zeolithe u. Calcit v. Island (v. Jeremejew) 921. — Cerussit vom Altai (v. Jeremejew) 921. — Brucit (v. Jeremejew) 921. — Pseudomorphosen v. Steatit, Serpentin und Epidot nach Olivin (v. Jeremejew) 922. — Unterss. über Breithaupt's Manganocalcit (Brensing) 1076. — Bildg. von Asbest auf mechanischem Wege (Van der Bellen) 1076. — Entwässerung d. Gipses und Hydratation d. Anhydrits (Zunino) 1237. — Asbest (Van der Bellen) 1237. — Einw. v. Chlorammonium auf Natrolith (Clarke u. Steiger) 1302. — Kieselige Calcite (Penfield und Ford) 1303. — Mineralien d. Gruppe d. Meliliths (Fouqué) 1304. — Neue Mineralien (Mauzelius) 1304. — Narsarsukite (Christensen) 1306. — Epistolith (Boeggild) 1306. — Britholith (Winther) 1307. — Entdeckung und Vork. von Mineralien mit seltenen Elementen (Nordenskjöld) 1307.

Geologische Chemie.

Erläuterungen zur geolog. Karte d. böhmischen Mittelgebirges (Hibsch) 311. — Wasserfreie optisch-negative Kieselsäure (Lacroix) 623. — Neue Gruppe v. homogenen Einschlüssen d. vulkanischen Gesteine (Lacroix) 623. — Das erste Anhydritvorkommnis in Sachsen (Bergt) 624. — Plastizität d. festen Körper (Spring) 687. 873. — Topographie u. Geochemie d. ägyptischen Natronthales (Schweinfurth und Lewin) 780. — Sedimentäre Gesteine Portugals (Bleicher) 780. — Entstehung v. Goldgängen in Australien u. Neu-Seeland (Don) 781. — Bildg. d. marinen Anhydrits (Vater) 1077.

Bildung v. Glauberit bei 25° (Van't Hoff u. Chiaraviglio) 59. — Rote Farbe von Schichtgesteinen (Katzer) 219. — Eruptivgesteine d. Kristianiagebietes (Brögger) 220. — Nephelinsyenit in New-Jersey (Ransome) 223. — Eruptivgesteine in d. Gegend v. Pelvoux (Termier) 312. — Granit der Pyrenäen (Lacroix) 313. — Bildungsverhältnisse d. oceanischen Salzablagerungen (Van't Hoff u. Kassatkin) 368; (Wilson) 368. — Analyse v. italienischen vulkanischen Gesteinen (Washington) 570. — Ein phosphathaltiger Trachyt vom Clipperton-Atoll (Teall) 783. — Mesozoische Dolomite Portugals (Choffat) 783. — Granodiorit (Lindgren) 1078. — Agronomische Karten des Kantons von Redon (Lechartier) 1237. — Quarzführende Granite und Syenite (Lacroix) 1238. — Einwanderung von Metallen in Eruptivgesteine unter Vermittelung v. Kohlenoxyd (Winkler) 1307.

Die Petrole Rumäniens (Saligny) 60. — Bitumen von Libollo (Gomes) 314. — Texas-Petroleum (Thiele) 315. — Bildg. des Erdöls (Engler) 485. — Anthracide aus der Silurformation Mittelböhmens (Eichleiter) 624. — Petroleum von Californien (Richardson) 873. — Texas-Petroleum (Richardson) 873. — Parianit (Peckham) 922. — Unters. einiger galizischer Erdöle (Dziewonski) 1078.

Mineralw. von Jouhe bei Dôle (Bourcet) 784. — Schwankungen im Bestande der Salze d. Salzseen d. Kaspi-Bassins (Anikin) 784. — W. u. Schlamm der Grotte v. S. ta Cesaria (Biginelli) 873. — Analyse d. brennbaren Gase v. Salsomaggiore (Nasini u. Salvadori) 1078. — Vork. v. Tyrosin in verunreinigten Regenwässern (Causse) 1239. — Analyse d. W. von Salsomaggiore (Nasini u. Anderlini) 1239. Die Gase d. Quellen v. Mont-Dore (Parmentier u. Hurion) 1289.

Neue Meteoreisen von Iredell (Foote) 224. — Illinois Gulch Meteorit (Preston) 874. — Zwei neue amerikanische Meteorite (Preston) 1079. — Meteoreisen v. Hayden Creek (Hidden) 1307. —

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Amylxanthogensaures Natrium in d. qualitativen Analyse (Grassini) 922.

Apparate.

Phosphometer (Jolles) 486. — Klinisches Urometer (Bouriez) 486. — Automatischer

App. zur Best. d. Pentosane (Staněk) 788. — Neuer Veraschungsapp. (Tucker) 882. — Wertbest. d. Calciumcarbids (Magnanini u. Vannini) 1308. —

Reagenzien.

Anw. des Wasserstoffsuperoxyds in der quantitativen Analyse (Friedheim und Brühl) 315. — Einheitliche Nomenklatur chem. Reagenzien (v. Grueber) 369. — Nessler's Reagens (Egeling) 1138. — Ein neuer Indikator (Formánek) 1188. — Farbenrk. für Kalksalze in organischen Geweben (Grandis u. Mainini) 1308.

Optische Analyse.

Neuer Indikator f. d. Alkalimetrie (Duyk) 60. — Gleichzeitige quantitative Best. zweier Farbstoffe (Hüfner) 512. — Spektraler Blutnachweis (Ipsen) 688.

Elementaranalyse.

Best. der Elemente in den organ. Verbb. (Berthelot) 316. 1189. — Absorptionsapp. für Elementaranalysen (Benedict) 1240. Elementaranalyse organ. stickstoffhaltiger Substanzen (Benedict) 1241.

Gasanalyse.

App. zur Analyse v. Leucht- und Heizgas (Thomas) 369. — Technische Gasanalyse (Schmidt) 923.

Bodenanalyse.

Prüfung d. Böden für Anw. käuflicher Dünger (Weber) 369. — Mechanische Analyse d. Bodenarten (Scarlata) 571. — Rasche Best. d. Thons in d. Ackererden (Poquillon) 689.

Wasseranalyse.

Trinkwasserprüfung mittels Amidonaphtol-K-Säure (Erdmann) 433. — Wasseranalyse behufs chem. Reinigung (Verbièse) 874. — Gasanalyse (Le Docte) 1116*. — Modifikation der hydrodimetrischen Methode (Venturoli) 1241.

Elektrolyse.

Neue Elektroden für elektrolytische Best. (Hollard) 1242.

Mafsanalyse.

Alkalimetrie der Amine (Astruc) 224. — Acidimetrie (Imbert u. Astruc) 379. — Acidimetrie der mehrbasischen organ. Säuren (Astruc) 513. — Jodometrische Säurebest. (Fessel) 514. — Benutzung d. isländischen Doppelspats als Urmafs in d. Analyse (Masson) 689. — Ein neuer Indikator (Gloess) 1037. — Vorsichtsmafsregeln bei acidimetrischen Best. (Magnier de la Source) 1103. — Neuer Indikator für d. Acidimetrie (Wolff) 1242.

Mikroskopische Analyse.

Tabellen zur mikroskopischen Best. der Mineralien (Schroeder van der Kolk) 60. — Mikrochem. Analyse (Pozzi-Escot) 61. 224. — Einige mikrochem. Rkk. (Huysse) 317. — Mikrochem. Nachw. d. Kaliums, Rubidiums, Cäsiums, Indiums u. v. Thiosulfaten (Huysse) 515.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Analytische Trennung und Erkennung der Säuren (Abegg u. Herz) 923.
Best. d. Ozons d. Ozoniseure grofser Dimensionen (Ackermann) 923. — Best. d. Ozons (Teclu) 1139.
Best. d. Schwefels in Eisen, Eisenkies etc. (Thiel) 61; im Roh- u. Flufseisen (Riemer) 61; in organ. Substanzen (Henriques) 61; in Erzen, Abbränden u. a. (Truchot) 62; in Erdharz (Russell) 689. — Best. der Schwefelsäure in Ggw. v. Eisen (Küster u. Thiel) 484; (Wyrouboff) 484; (Richards) 1248 — Wertbest. d. Alkalipersulfate u. des Wasserstoffsuperoxyds (Grützner) 485. — Best. von gasförmigen Verbb. des Schwefels (Langmuir) 785. — Best. v. Sulfiten und Thiosulfaten (Lunge und Segaller) 1037.
Jodometr. Methode zur Unters. v. Chlorat-hypochlorit-Gemischen (Ditz und Knöpfelmacher) 225. — Neue Trennung v. Chlor u. Jod (Vanino u. Hauser) 317. — Best. d. Chlors im Chlorkalk (Wolowski) 317. — Best. der gebundenen Salzsäure im Magensaft (Cohnheim u. Krieger) 996. Perchloratbest. im Chilesalpeter (Ahrens u. Hett) 1104.
Titrimetrische Best. der Bromide neben Chloriden u. Jodiden (v. Weszelszky) 1189.
Titration von KJ (Vincent) 62. — Best. d. Jodsäuren im Natriumnitrat (Auzenat) 571. — Volumetrische Gehaltsbest. des Jodeisensirups (Rupp) 875. — Best. d. Hypojodite u. Jodate (Orton u. Blackman) 1309.
Best. d. Nitrate (Van Deventer) 265. — Best. des Stickstoffs in nitrathaltigem Dünger (Veitch) 370. — Erkennung u. Best. minimaler Mengen salpetriger Säure

(Erdmann) 487. — Best. v. salpetriger Säure (Romijn) 689. — Nachw. v. salpetriger Säure in W. mit Amidonaphtol-K-säure (Mennicke) 733. — Best. des Salpeterstickstoffs (Davidson) 786. — Bedeutung d. Nitritnachweises im Trinkwasser (Spiegel) 833. — Gebrauch von Kupfersulfat beim Kjeldahlprozefs (Procter u. Turnbull) 875. — Nachw. v. Salpetersäure im W. u. in d. Milch (Utz) 875. — Best. d. Ammoniaks u. d. Stickstoffs (Villiers u. Dumesnil) 733. 1038.

Best. d. löslichen Anhydrids in d. Thomasschlacke (Casali) 62. — Best. d. P in d. organ. Verbb. (Marie) 62. 371. — Direkte Best. d. nutzbaren Phosphorsäuren (Veitch) 371. — Phosphorsäurebest. mittels Molybdänlsgg. (Hanamann) 488. — Best. d. Phosphorsäure bei Stoffwechselverss. (Neumann) 571. — Best. der in 2prozent. Citronensäure löslichen Phosphorsäure (Herzfeld) 625. — Lösliches Ferriphosphat (Ridenour) 834. — Rückgang d. wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten (Elschner) 924. — Best. d. durch Pflanzen aufnehmbaren Phosphorsäure in Böden u. Düngemitteln (Plot) 996. — Rückgangsfrage d. Superphosphats (Klippert) 997.

Nachw. u. Best. sehr kleiner Mengen As in den Organen (Gautier) 225. — Best. d. As in Metallen u. Legierungen (Hollard u. Bertiaux) 1244.

App. zur Best. d. CO_2 in Mineralwässern (Held) 62. — Best. d. Graphitkohlenstoffe in Roh- und Gufseisen (Ford und Bregowsky) 371. — Bericht d. Kommission für Kohlenanalyse (Noyes, Hillebrand u. Dudley) 371. — Best. d. flüchtig brennbaren Substanz in Koks u. Anthracit (Meade u. Attix) 372. — Jodometrische Best. kleiner Mengen von Kohlenoxyd (Kinnicut u. Sanford) 627. — Best. v. Graphit durch Gewichtsverlust (Auchy) 627. — Direkte Verbrennung v. Metalllegierungen (Brearley) 689. — Rasche Best. der Kohlensäure in verschiedenen Gasen (Vignon u. Meunier) 690. 1140. — Ersatzmittel für Salzsäure (Richards u. Powell) 924. — Best. von C und H (Mabery u. Clymer) 1139. — Kaliumkupferchlorid zur Lsg. v. Stahl od. Eisen bei der Best. des Kohlenstoffs (Sargent) 1189.

Best. der Borsäure in Fleischkonserven (Beythien u. Hempel) 63. — Mafsanalytische Best. d. Borsäure (Fischer) 515; (Stock) 784. — Nachw. d. Borsäure in Boraten (Bornträger) 1140.

Best. d. Si im Chromeisen u. d. Kieselsäure in Chromerzen (Tate) 64. — Kolorimetrische Best. d. Kieselsäure in Mineralwässern (Salvadori u. Pellini) 885.

Best. d. Wasserstoffsuperoxyds (Cormimboeuf) 64. — Titration d. Wasserstoffsuperoxyds (Cormimboeuf) 64. — Änderungen d. Konstanten des Butterfettes unter d. Einfl. d. Fütterung (Ruffin) 69. — Best. d. H_2O_2 (Demichel) 225. — Jodometrische Best. v. Wasserstoffperoxyd, Alkalipercarbonaten u. Persulfaten (Rupp) 875.

Metalle.

Analyse von Weifsmetall (Nissenson) 64. — Qualitative Analyse d. Schwefelammoniumgruppe (Jean) 1104.

Mafsanalytische Best. des Kaliums (Adie u. Wood) 572.

Nachw. v. Natrium neben Kalium (Schoorl) 1140.

Best. d. Thalliums als Chromat (Browning u. Hutchins) 318. 485.

Best. v. Thallium (Browning) 572.

Kalkbest. nach d. Citratmethode (Passon) 64. — Analyse d. Calciumcarbids (Erdmann u. Unruh) 998.

Qualitative Unterss. über Ba, Sr und Ca (Dumesnil) 1244.

Mafsanalytische Best. d. Magnesia (Handy) 627.

Best. d. Aluminiums (Stock) 489. 690.

Titrimetrische Best. d. Cers (Browning) 65. — Trennung d. seltenen Erden (Urbain) 516; (Chavastelon) 876.

Chrombestimmung im Eisen und Stahl (Doehler) 65. — Elektrische Abscheidung d. Chroms (Cowper-Coles) 489. — Aufschiefsen eines Chromeisensteins (Fieber) 1105.

Best. d. Kohlenstoffs, d. Kupfers u. Mangans im Eisen (Herting) 226.

Technische Best. d. Zinks (Low) 1140.

Quantitative Best. d. Mangansäure in Ggw. v. Mangansalzen (Reichard) 66. — Elektrolytische Best. d. Mn (Hiorns) 489. — Best. v. Mn im Stahl (Jervis) 1038. — Best. des Mangans als Pyrophosphat (Böttger) 1140. — Best. d. Mn als Sulfid (Pattinson) 1244.

Best. des Nickels in Nickelerzen (Langmuir) 785. — Kolorimetrische Best. des Nickels im Stahl (Fieber) 1244. — Best. d. Ni im Nickelsthal (Sargent) 1245. — Trennung v. Ni u. Fe durch Ammoniak (Ibbotson u. Brearley) 1245.

Unterscheidung d. Blei- und Silbersalze durch Natriumhyposulfid (Girard) 691. — Bleibest. auf trockenem Wege (Flath) 998. — Elektrolytische Best. des Bleies (Marie) 1038.

Best. d. Quecksilbers im Harn (Schumacher u. Jung) 516. — Nachw. d. Quecksilbers im Harn (Hoehnel) 627. — Best. von Quecksilber im Harn (Eschbaum) 628; (Jolles) 924. — Best. d. Sublimatgehaltes

in Verbandstoffen (Lehmann) 876. 998. — Einw. v. Natriumthiosulfat auf Quecksilberoxydsalze (Faktor) 1246.
Silberuntersuchung (Rose) 490. 835. — Einw. v. Natriumthiosulfat auf Silbersalze (Faktor) 999.
Best. d. Kupfers (Girard) 66. — Rasche Best. d. Reinheitgrades d. käuflichen Kupfersulfats (Montanari) 66. — Best. d. Kupfers (Willenz) 490. — Best. des Kupfers in Cyanidlsgg. (Clennell) 628. — Analyse v. Kupfer etc. (Clark) 629. — Fällung und Trennung des Kupfers (Jannach u. Biedermann) 786. — Prüfung des Kupfervitriols (Zecchini) 924. — Analyse des industriellen Kupfers (Hollard) 1246.
Trennung v. Wismut u. Blei (Clark) 629. — Best. d. Wismuts im Bismutum subgallicum (Gaebler) 877.
Analyse v. Wolframverbb. (Ibbotson und Brearley) 266. — Rasche Wertbest. v. Wolframpulver (Ibbotson u. Brearley) 266. — Trennung v. Wolfram u. Molybdän (Ibbotson u. Brearley) 490.
Analyse v. Molybdänlegierungen (Bornträger) 1140.
Best. d. Titansäure in Eisenerz (Brakes) 435.
Ammoniummolybdate als Reagens für Zinnchlorür (Döring) 226.
Nachw. kleiner Mengen v. Gold in Erzen (Longstaff) 516. 784.
Best. d. Iridiums in Edelmetalllegierungen (Mietzschke) 572.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Gade's Ureameter (Gans) 1141.

Reagenzien.

Phosphorwolframsäure als Reagens auf Kalium (Woerner) 517. — Salicylsulfosäure als Eiweifsreagens (Mankiewicz) 630. — Neues Reagens auf Phenolverbb. (Candussio) 1038.

Reaktionen.

Aufklärung d. Aloërkk. (Heuberger) 226. — Identifizierung d. Baumwollsamenöls (Raikow u. Tscherweniwanow) 228. — Wesen d. Ehrlich'schen Diazork. (Brieger) 373. — Best. v. Baumwollsamenöl (Strzyzowski) 378. — Bedeutung der Florence'schen Rk. (Struve) 517. — Natur d. Klunge'schen Aloërkk. (Schaer) 630. — Rkk. d. Formaldehyds (Goldschmidt) 691. — Neue Farbenrkk. d. Tyrosins (Denigès) 735. — Vergleichung einiger Formaldehydproben (Pilhashy) 924. — Zweitrügerische Rkk. (Amthor) 1105. — Rk. bei Ureïden u. Purinderivate (Jolles) 1246.

Prüfung.

Winke für d. Analyse d. verfälschten Öles d. süfsen Mandeln (Torelli) 66. — Prüfung schwefelhaltiger, organ. Substanzen auf Stickstoff (Täuber) 66. — Prüfung d. Perubalsams u. d. Wismutsubgallats nach dem Entwurfe zum D. A.-B. IV. (Dietze) 999. — Prüfung von Antipyrin auf Antifebrin, Phenacetin und Exalgin (Raikow u. Schtarbanow) 999. — Prüfung v. Aceton (Conroy) 1038.

Nachweis.

Nachw. d. Nikotins (Schindelmeiser) 67. — Nachw. d. Phytosterins u. Cholesterins in Fetten (Kreis u. Rudin) 67. — Fehlerquelle beim Nachw. v. Zucker im Harn (Eury) 373. — Nachw. v. Rohrzucker in Margarine (Mecke) 435. — Isolierung d. Pentose u. d. Methylpentose (Bergell u. Blumenthal) 518. — Nachw. v. Margarine im Käse (Fascetti u. Ghigi) 573. — Nachw. d. Phenetidins im Harne (Edlefsen) 573. — Nachw. des Saccharins in Nahrungsmitteln (Truchon) 691. — Unters. von Veilchenpräparaten auf Jonon (Schmidt) 691. — Nachw. v. Essigessenz in Gemischen v. Gärungsessig mit Essigessenz 735 — Nachw. v. Rohrzucker in Milchzucker (Landin) 835. — Nachw., Best. und Veränderungen d. Cystins in verunreinigten Wässern (Causse) 877. — Nachw. gepaarter Glucuronsäuren(Meyer) u. Neuberg) 1000. — Erkennung u. Reindarst. v. Zuckern (Ruff) 1038. — Nachw. v. kleinen Mengen Zucker im Harn (Eschbaum) 1039. — Nachw. v. Saccharin in Nahrungsmitteln (de Brévans) 1105. — Nachw. v. Benzin im regenerierten A. (Halphen) 1105. — Nachw. von Gallenfarbstoff in d. Fäces (Schorlemmer) 1309

Quantitative Bestimmungen.

Best. d. Erstarrungspunktes v. Fettsäuren (Freundlich) 68.
Glycyrrhizinbest. im Succus Liquiritiae (Hafner) 68. — Formaldehydbest. d. Luft (Wintgen) 68. — Best. v. gasförmigem Chlf. in Gemischen mit Luft (Harcourt) 229. — Milchsäurebest. mittels A. (Walck) 267. — Best. d. Halogene in organ. Verbb. (Valeur) 317. 574. — Best. d. Harnsäure (Woerner) 318. — Best. v. freiem u. als Methylen gebundenem Formaldehyd (Clowes u. Tollens) 374. — Oxalsäurebest. in sauren Rübenblättern (Bülow) 374. — Mafsanalytische Best. d. Chinone (Valeur) 491. — Rkk. v. Antipyrin, Tolypyrin u.

Amidoantipyrin (Hoffmann) 519. — Best. und Trennung d. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure (Schütz) 519. — Nachw. d. Chloralkoholats (Schmidinger) 630. — Best. d. Jodwertes (Wijs) 692. — Best. des Formaldehyds (Wolff) 692. — Unterscheidung v. Hopfen u. Quassia (Chapman) 693. — Best. des Jodoformgehaltes in Verbandstoffen (Lehmann) 693. — Nachw. d. am häufigsten vorkommenden organ. SS. (Schoorl) 736. 1039. — Best. d. Glykogens (Haywood) 787. — Best. des Naphtalins in Steinkohlengas (Colman und Smith) 877. — Quantitative Best. d. Santonins (Katz) 877. — Maſsanalytische Best. d. Alkaloide (Linde) 878. — Best. d. Alkaloide mittels titrierter Jodlsg. (Kippenberger) 878. — Best. d. Salicylsäure (Messinger) 925. — Bestimmungsmethoden d. Cellulose (Beck) 1000. — Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung (König) 1000. — Best. der Propion- u. Buttersäure (Muspratt) 1089. — Maſsanalyt. Best. d. freien Fettsäuren (Swoboda) 1039. — Best. d. Harnsäure im Harn (Jolles) 1105. — Best. d. Gerb- u. Gallussäure (Jean) 1107. — Best. v. Ameisensäure bei Ggw. von Essigsäure (Sparre) 1141. — Cellulosebest. (Councler) 1247. — Urometer (Amann) 1247. — Best. v. Benzol u. Äthylen im Leuchtgas (Haber) 1309.

Best. d. Harnzuckers d. Diabetiker (Patein u. Dufau) 69. 229. — Best. von Zucker im Harn (Schoorl) 318. — Analyse von Zuckersirupen (Miller u. Potts) 485. — Best. d. Rohrzuckers in d. kondensierten Milch (Grünhut u. Riiber) 519. — Zuckerbest. nach Allihn (Katz) 520. — Zuckerbest. mit dem Eintauchrefraktometer (Grober) 626. — Best. des Zuckers in Glycerinseifen (Freyer) 693. — Best. d. redusierenden Zucker (Chapelle) 694. 878. 1108.

Best. d. trockenen Substanz und d. Fettes in d. Milch und Butter (Morini) 69. — Gesetzmäſsigkeiten in d. Zus. d. Kuhmilch (Timpe) 229; (Höft) 436. — Analyse d. Milch (Gallien) 436. — Beziehung zwischen spez. Gew., Fett und fettfreier Trockensubstanz in d. Milch (Leonard) 925. — Konservieren von Milchproben zum Zweck d. Unters. (Schrott-Fiechtl) 926.

Best. d. Fettes in d. Milch (Lézé) 69. — Fettbest. in Butter (Werder) 230. — Best. stark ungesättigter Fettsäuren in den Thranen (Bull) 231. — Innere Verseifungszahl (Fahrion) 232. — Margarinekennzeichnung (Bremer) 232. — Gehalt d. Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren (Vieth) 233. — Macassaröl (Wijs) 374. 736. — Prüfung d Margarine u. Butter auf Sesamöl (Bremer) 374; (Soltsien) 375. — Die Bedeutung d. Acetylzahl bei Fettanalysen (Lewkowitsch) 375. — Verseifungsgeschwindigkeiten einiger Fette (Kreis u. Wolf) 376. — Best. d. Alkaloidgehaltes d. Blätter v. Datura Stramonium, Hyoscyamus niger u. Atropa Belladonna (Schmidt) 376. — Trennung d. Oleïnsäure v. anderen Fettsäuren (Lewkowitsch) 926. — Die Hübl'sche Jodadditionsmethode (Welmans) 926.

Nachw. v. Prozeſsbutter (Hess u. Doolittle) 928. — Refraktometrischer Wert für Butter (Lam) 1248.

Best. d. Bromabsorption d. Öle (Mac Ilhiney) 377. — Hübl's Jodmethode d. Ölanalyse (Gill und Adams) 630. — Die Jodzahl in Ölen (Marshall) 1039. — Freie Fettsäuren in Olivenöl (Moore) 1040. — Best. d. Fettsubstanzen in d. Molkereiprodd. (Lindet) 1108. — Best. der Jodzahl von Fetten (Bellier) 1109. — Welmans'sche Phosphor-Molybdänsäurerk. (Welmans) 1248.

Chemie d. Weines u. Weinanalyse (Ripper) 436. — Schweflige Säure in d. Weinen (Rocques) 928. — Mit A. stumm gemachte Naturweine vor u. nach d. Gärung (Wolff) 1109.

Die flüchtigen Säuren im Biere und der Nachw. v. Neutralisationsmitteln in demselben (Spaeth) 377.

Urinskala (Rudeck) 928.

Quantitativer Nachw. d. Santonins in den Blütenköpfchen von Artemisia maritima (Thaeter) 233. — Unterscheidung des Indigos von anderen blauen Farbstoffen auf Gespinstfasern (Van Leent) 1141.

Prüfung d. Gerbmaterialien u. d. basischen Farbstoffe (Ullmann) 70. — Prüfungsmethode d. in d. Färberei verwendeten Gerbmaterialien und d. basischen Farbstoffe (Heinemann) 518. — Neue Gerbstoffbest. (Specht und Lorenz) 788. — Gerbmaterialanalyse (Paessler) 1001.

Eigenschaften der Harze mit besonderer Rücksicht auf d. Analyse d. Seifen (Smetham u. Dodd) 878.

Best. der Verdauungsprodd. des Pepsins (Effront) 70. — Best. d. Gelatine (Ruffin) 233. — Chem. Unters. d. Thees (Beythien, Bohrisch u. Deiter) 1001.

Gerichtliche Analyse.

Vogel- oder Menschenblut (Leusden) 437. — Quantitative Ermittelung d. Chloralhydrats u. Chloroforms in d. gerichtlich-chem. Analyse (Kippenberger) 879. — Dauer der Ausscheidung des Arsens in gerichtlich-chem. Beziehung (Scherbatscheff) 1040.

Technische Analyse.

Neue Bestimmungsart d. W. in Sirupen

u. ähnlichen Prodd. (Molenda) 71. — Nachw. von Fälschungen d. Knochensuperphosphate (Lasne) 72. — Best. d. Flamm- u. Zündpunktes v. Schmierölen (Kissling) 491. — Farbstoffe d. Zuckerkulören und deren Nachw. (Schweitzer) 491. — Viskositätsbest. (Gans) 491. — Unters. u. Beurteilung d. Teigwaren d. Handels (Juckenack) 520. — Technische Analyse v. Lakritzen (Trubek) 630. — Analyse v. Kohlen für die Gasindustrie (Rhodin) 631. — Unters. d. Baumwollsamenöls auf eine Fälschung mit Maisöl (Morpurgo und Götzl) 694. — Unters. eihaltiger Teigwaren (Bein) 1002. 1311. Entgegnung auf vorstehende Bemerkungen (Juckenack) 1002. 1311. — Einfache Unterscheidung v. Knochenleim, Dextrin u. arabischem Gummi (Bornträger) 1109. — Allgem. Gang zur Untersuchung d. Kautschukwaren (Chéneau) 1310.

XIII. Technische Chemie und Patente.

Allgemeines.

Beziehung d. physikalischen zur technischen Chemie (Bancroft) 437.

Apparate.

Registrieren d. Volums u. d. Saccharometergrade v. Bierwürze (Schwackhöfer) 74*. — Polarisationsbeobachtungsröhre (Schmidt u. Hänsch) 75*. — Best. des Brechungsvermögens v. Fll. (Zeifs) 75*. — Materialzuführungsvorrichtung (Joval) 75*. — Darst. v. säurebeständigen Behältern für Batterien (Grote) 75*. — Verdampfer (Portemont) 75*. — Bildg. v. Knallgas in Dampfkesseln (Mecke) 146. — Gasretorten (Besemfelder) 383*. — Anzeigen v. Grubengasen (Henrich) 383*. — Polarisationsapp. (Frič) 383*. — Gasglühlichtbrenner (Denayrouze) 525*. — Verdampfer und Verkocher (Heckmann) 525*. — Reaktionstürme (Plath u. Hiller) 525*. — Hygroskopische Substanzen vor Wasseraufnahme zu schützen (Morck) 525*. — Rührapp. (Kaufmann) 525*. — Bildg. von Knallgas in Dampfkesseln (Rieth) 631. — Polarisationsapp. mit Glasskala (Frič) 790. — Trocknen, Destillieren und Abkühlen v. schlammigen, pulver- u. stückförmigen Stoffen (Knopf u. Westphal) 790*. — Verschlufs für leicht flüchtige Fll. (Soc. chim. des Usines du Rhône) 929*. — Kontinuierliche Destillation (Werner u. Pfleiderer) 929*. — Zerlegung von Gas- und Dampfgemischen (Kaliwerke Aschersleben u. Kubierschky) 929*. — Trennung von Gasgemischen (Blau) 929*. — Heifswindschieber (Vorbach) 934* — Fördern bestimmter Mengen zweier Gase (Baldo) 1116*. — Verdampfapp. (Schoof) 1117*. — Gasbrenner (Soc. J. Lacroix u. Co.) 1117*. — Destillations- u. Calcinierofen (Wenck) 1117*. — Kathode für Vakuumröhren (Gundelach) 1117*. — App. z. Schöpfen v. Wasserproben aus beliebiger Tiefe (Müller) 1172. — Best. des Heizwertes fossiler Brennstoffe (Magnini u. Zunino) 1249.

Trockenvorrichtungen.

Trocknen v. Holz (Lambiotte frères) 75*. — Trockenapp. (Pawling u. Harnischfeger) 76*. — Trockeneinrichtung (Bauer) 76*. — Spannen, Trocknen u. Carbonisieren v. Geweben (Krantz) 383*. — Trocknen v. Wolle (Stevens u. Sons) 383*. — Rösttrommel (Gothot) 526*. — Heiz- u. Rührvorrichtung für Trockentröge (Pawling u. Harnischfeger) 790*. — Trockentrommeln u. Mischvorrichtungen (Fellner u. Ziegler) 790* — Schleudermaschine (Güttner) 930*. — Schleudermaschinen (Freitag) 930*. — Trockenvorrichtung (Hauck) 930*; (Herberz) 930*. — Röstvorrichtung (Barth) 930*. — Vakuumtrockenvorrichtung (Vakuumtrockenapp., G. m. b. H.) 931*. — Trockendarre für Sand (Swerak, Kohl u. Eisfeld) 1117*. Kühlvorrichtung (Correll) 1117*. — Trockentunnel (Bourry) 1117*. — Trockenapp. (Möller u. Pfeifer) 1117*. — Vakuumtrockenapp. (Pafsburg) 1117*. — Samenrösttrommel (Schöndorff) 1117*. — Trockentrommel (Deifsler) 1117*. — Zirkulationstrockentrommel (Burckhardt) 1118*. — Darr- und Rösttrommel (Koch) 1118*. — Schnellrösten (Roselius) 1118*. — Trocknen von Torf u. dgl. (Kerrinnes) 1118*. — Trocknen von Kohle (Stauber) 1118*. Zylindertrockenapp. (Ungnad) 1118*. — Röhrentrockner (Deifsler) 1118*.

Kälte- und Eiserzeugung.

Kühlraum (Mayer) 76*. — Rieselkühler (Schmehlik) 383*. — Kühlanlage (Klein) 383*. — Belüftung eines Raumes mit kalter Luft (Denecke u. Co.) 383*. — Kältemaschine (Schon) 526*. — Rühr- und Kühlvorrichtung (Braunschweigische Maschinen-Anst.) 526*. — Eisschrank (Marx) 790*. — Kühlen v. Fll. (Blasberg u. Co.) 790*. — Kühlschrank (Sjöqwist) 790*. — Spiralkühlapp. (Ullrich) 930*. — Kühlschrank (Ziegler) 930*. — Kühlen von Luft (Mackes) 1117*. — Spiralkühler (Hentzschel) 1117*.

Elektrochemie.

Elektrolytische Gewinnung v. unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden oder Salzen (Luckow) 76*. — Ausführung elektrischer Schmelzprozesse (Borchers) 76*. — Darst. von mit Metalloxydüberzug versehenen Glühkörpern (Kaufmann) 77*. — Darst. eines feuerfesten und säurebeständigen Überzuges (Engels) 77*. — Sammlerelektrode (Leffer) 77*. — Verhinderung der festen Niederschläge auf d. Kohle bei galvanischen Elementen (Singer) 77*. — Anordnung v. Sekundärbatterien (Philippart) 78*. — Gewinnung eines industriell verwertbaren Gases bei d. Darst. v. Calciumcarbid (Memmo) 78*. — Darst. v. Sammlerplatten (Goller) 78*. — Zers. v. Alkalichlorid (Schmalhausen) 78*. — Darst. v. Diamido anthrarufindisulfos. u. Diamidochrysazindisulfos (Farbenfabriken) 78*. — Darst. v. trogförmigen, gerippten Sammlerelektroden (Tribelhorn) 79*. — Natur d. Zinkschwammes (Foerster u. Günther) 146. — Studien am Bleiakkumulator (Mugdan) 147. — Darst. v. Calciumcarbid (Carlson) 148. — Entwickelung d. magnetischen Aufbereitung (Langguth) 148. — Elektrogravüre (Langbein) 148. — Elektrolyt für cyankalische Bäder (Courant) 384*. — Elektrolyse v. Metalllsg. (The Electrical Copper Comp.) 384*. — Elektrolytisches Entkohlungsverfahren (Bumb) 384*. — Elektrodenplatten (Akkumulatorenfab. Aktienges.) 384*. — Stahlwaren galvanisch zu überziehen (Hammesfahr) 384*. — Darst. v. Phosphormetallen (Meyer) 444*. — Gewinnung v. Chrom (The Electro-Metallurgical Comp.) 444*. — Darst. v. Sammlerplatten (Hanscom u. Hough) 445*. — Elektrolytische Presse (Studte) 445*. — Primär- und Sekundärelemente (Schneevogel) 526*. — Galvanisches Element (v. d. Poppenburg's Elemente u. Akkum. etc.) 526*. — Elektrolytische Abscheidung von Metallen (Becker) 526*. — Sammlerelektrode (Henneton) 526*. — Elektrische Öfen (Siemens & Halske) 525*. — Erzeugung elektrischer Entladungen (Otto) 527*. — Thermoelemente (Hartmann & Braun) 527*. — Stromsammler (Strecker) 527*. — Polklemme (Sächs. Akkumulatorenwerke etc.) 527*. — Galvanische Batterie (Dohell) 527*. — Massengalvanisierung (Beckmann) 527*. — Ozonerzeuger (Abraham und Marmier) 527*. — Sammlerelektrode (Pallavicini) 527*. — Best. d. wahren Oberflächen von Akkumulatorplatten (Norden) 631. — Trockenelement (Folkmar) 791*. — Glocken für elektrolytische App. (Soc. anonyme l'oxyhdrique) 791*. — Elektrolyse von Alkalichloridlsgg. (Störmer) 931*. — Elektrolytischer Stromrichtungswähler (Pollak) 931*. — Versilbern v. Eisen und Eisenlegierungen (Soc. anonyme „Le Ferro-Nickel") 931*. — Depolarisationsfl. (Rowbotham) 931*. — Darst. v. wasserfreiem Alkalihydrat (Acker) 931*. — Elektrolytische Zellen (March) 931*. — Flüssigkeitsverschlussdiaphragma (Hazard-Flamand) 931*. — Sammlerelektroden aus Eisen (Akkumulatorenwerke, System Pollak) 932*. — Wirksame Massen für elektrische Sammler (Heinemann) 932*. — Masseträger d. Sammlerelektroden (v. d. Poppenburg's Elemente und Akk. etc.) 932*. — Gewinnung v. Platin (Zürn) 932*. — Montierung v. Thermoelementen (Hartmann & Braun) 932*. — Niederschlagen von Metallen (Krüger & Co.) 932*. — Sammlerelektrode (Graeber) 932*. — Elektrode für Stromsammler (Mildner und Pieschel) 932*. — Elektrolytische App. (Bein) 932*. — Elektrisch geheizter Ofen (Lance, de Bourgade u. Schmitz) 932*. — Schmelzen mittels elektrischer Widerstandserhitzung (Electric Reduction Co.) 932*. — Darst. von Erdglühkörpern (Langhans) 933*. — Sammlerelektrode (Heimel) 933*. — Trockenelement (Witzel) 933*. — Darst. von Calciumcarbid (Nicolai) 933*. — Galvanisierung kleiner Gegenstände (Paul) 933*. — Das elektromagnetische Aufbereitungsprinzip (Langguth) 1040. — Sammlerelektrode (Andreas) 1151*; (v. d. Poppenburg's Elemente etc.) 1151*. — Galvanische Batterie (Blumenberg jr.) 1151*; (Siemens & Halske) 1151*. — Elektrische Glühkörper (Pharm. Inst. Gans) 1151*. — Galvanisches Element (Elekrizitäts-Aktienges.) 1151*. — Galvanische Primär- u. Sekundärbatterien (Chem. Fabr. vorm. Gol. etc.) 1151*. — Behandlung v. Erzen im elektrischen Ofen (Compagnie Electro-Mé etc.) 1152*. — Regeneration von Baryt und Strontian (Schulze) 1152*. —

Darst. v. Calciumcarbid (Landin) 1152*. — Elektrolyse von Salzlsgg. (Wright) 1152*. — Heizkörper zum Anregen von Leuchtkörpern (Allg. Elektrizitätsges.) 1152*. — Gerben und Färben v. Häuten (Burton) 1152*. — Enthaaren v. Häuten (Burton) 1152*. — Elektrolytische Reduktion v. Halogennitrobenzolen etc. zu Azo- u. Hydrazokörpern (Wülfing) 1175*. — Darst. sauerstoffärmerer Basen aus alkylierten Xanthinen (Boehringer & Söhne) 1175*. — Darst. von Eosin (Soc. chim. des Ulsines) 1176*.

Wasser- und Abwässerreinigung.

Klären d. Abwässer von Papier- u. Papierstofffabriken (Burtis) 76*. — Desinfektion vorgeklärter Schmutzwässer (Wagnitz) 76*. — Siebkopf für Filterabflußrohre (Jewell u. W.) 76*. — Entfernung v. Schwimmstoffen aus Filterbehältern (Fischer) 383*. — Wasserreinigungsapp. (Hönig) 384*. — Klärapp. (Hering) 384*. Entfernung v. Chlor od. Chlorkalk aus Abwässern (Degener) 791*. — Reinigung v. W. (Rotten) 930*. — Klärvorrichtung (Henneberg) 1118*.

Filter.

Filterdichtung (de Haas) 526*. — Filterplatten (Dame, Pottevin und Piat) 790*. — Filter (Fokchaner) 790*; (Knoble) 930*; Filter (Wilson) 1118*. — Filterpressen (Sommer) 930*; (Wallstab) 1118*. — Filtration (Krefting) 930*. — Filteranlagen (Springmann) 1118*. — Gasfilter mit Trockengefäfs (Arndt) 1118*.

Metalloide.

Konzentration v. Fll. (Guttmann) 79*. — Photographie mit Röntgenstrahlen (Levy) 698*.

Waschmittel für lithographische Steine (Curven u. Herbert) 698*.

Darst. v. Ozon (Verley) 1120*.

Überführung d. fl. Schwelphosphide i. feste (Biermann) 79*. — Geschichte d. Darst. v. Schwefelsäureanhydrid (Lunge) 437. — Oxydationsmittel aus Persulfosäure (Badische) 445*. — Darst. v. Schwefelsäureanhydrid (Farbwerke) 445*. — Schwefelsäurefabrikation (Izidore u. Biscons) 635*. — Darst. v. Schwefelsäureanhydrid (Verein chem. Fabriken) 933*. — Theorie d. Schwefelsäurebildungsprozesses (Loew) 1040. — Konzentrationsapp, f. Schwefelsäure (Krell) 1120*. — Darst. v. Schwefelsäureanhydrid (Verein chem. Fabriken) 1120*. — Theorie d. Schwefelsäurebildungsprozesses (Meyer) 1172.

Gewinnung v. Chlor od. Salzsäure (Chenal, Ferron, Douilhet & Cie.) 636*. — Absorption v. Gasen (Cellarius u. Lehmann) 636*.

Gewinnung v. Brom (Salzbergwerk Neu-Staßfurt) 445*.

Kondensationsapp. für Salpetersäure (Skoglund) 79*. — Darst. hochprozentiger Salpetersäure (Chem. Fabr. Rhenania) 635*.

Natronwäscher für Salmiakgeistfabrikation (Pfeiffer) 631.

Kondensation v. Phosphordämpfen (Comp. Electrique du Phosphore etc.) 575*.

Entfernen v. Arsen aus Röstgasen (Verein chem Fabriken) 1119*.

Die fl. Kohlensäure d. Handels (Thomas) 1173.

Gewinnung gereinigter Kieselsäure und Kieselflußsäure (Hoppen) 79*. — Darst. v. Cyanamidsalzen (Frank u. Caro) 1120*. — Darst. v. Silicium (Scheid) 1120*.

Alkalien und Salze leichter Metalle.

Ununterbrochene Erzeugung v. trockenem Salz (Emilio) 836*.

Verbrennung v. Zellstoffablaugen (Dorenfeldt) 636*. — Reinigung v. Rohätzalkalilaugen (Chem. Fabr. Griesheim) 1143*.

Gewinnung v. Ammoniak (Sternberg) 80*.

Einw. von Calciumchlorid auf die Silikate (Tixier) 1041. — Darst. von Ätzalkalien (Péniakoff) 1143*. — Darst. v. leicht löslichem Alkalisilikat (Henkel & Co.) 1144*. — Reinigung v. natürl. Carnallit (Meyerhoffer) 1144*.

Darst. v. Calciumcarbid (Wolff) 80*.

Oxydation zu Bariumsupperoxyd (Bonnet, Ramel, Savigny etc.) 935*.

Darst, eines magnesiumsuperoxydhaltigen Präparates (Wagnitz) 792*.

Vorbereitung thonerdehaltiger Mineralien für d. Aufschließung (Raynaud) 935*.

Glas- und Thonwaren.

Versilbern oder Vergolden v. Glas, Porzellan und anderen Gegenständen (The Improved Electric Glow Lamp Co.) 156*. — Darst. v. Drahtglas (Shuman) 446*. — Darst. imprägnierter matter Flächen an Glastafeln (Nedwig & Co.) 446*. — Asbestglas (Sächs. Glaswerke A.-G. etc.) 637*. — Glastafeln (Sievert) 637*. — Preßformen (Wernicke) 637*. — Darst. v. Glashohlgegenständen (Blair u. Hays) 837*. — Einfassung f. Zellenschmelz-) u. Mosaikarbeiten (Pfister) 837*. — Darst. v. Glastafeln mit Metallüberzug (Sievert) 936*. — Darst. verzierter Glastafeln (Sievert) 936*. — Dekorationstafeln (Lindemann) 936*. — Konst. d.

Glases u. verwandter Erzeugnisse (Zulkowski) 1041. — Zus. unserer Flaschengläser (Dralle) 1043. — Schmiermittel für Glasformen (Beyreuther) 1144*. — Purpur-, hoch- od. rosenrote Lüsterfarben für Glas, Porzellan u. dgl. (Isigmondy) 1144*. — Darst. v. Glasröhren (Houghton) 1144*. — Auskleidung v. Hohlkörpern (Bergier) 1144*. — Überziehen der Innenwände v. Röhren mit Glas (Bergier) 1144*. — Entfärben v. Glas (Moser) 1144*.

Brennofen (Berthelier) 156*. — Darst. v. keramischen Platten m. Drahtgewebeeinlage (Siever) 156*. — Naßkollergang (Jacobiwerk) 156*. — Trocknen v. Thonwaren (Wahlen) 156*. — Brennofen d. keramischen Industrie (Schleich) 156*. — Cementartiges Bindemittel (Borgolte) 446*. — Scharfbrandkanalofen (Ulbrich) 446*. — Vorwärts- u. Rückwärtsschmauchen in stetig betriebenen Öfen (Erfurth & Sohn) 837*. — Ziegelofen (Hertrampf) 837*. — Aufbringen v. Abziehbildern a. keramische Erzeugnisse (Wachter und Flemming) 838*. — Pressen v. Kacheln (Froehlich) 838*. — Cementdachfalzziegel (Lesch u. Polte) 838*. — Mischmaschine (Zeidler u. Rother) 936*. — Ringbrenn- u. Trockenofen (Bock) 936*. — Thonzerkleinerungsvorrichtung (Schmidheiny) 936*. — Kammerofen (Ehricht) 936*. — Widerstandsfähigmachen bituminöser Massen (Pötzsch) 936*. — Aufbringen fl. Glasur (Wessel) 936*. — Dachplatten aus Cement (Wicke) 936*. — Bleihaltige u. bleifreie Glasuren (Rix) 1043. — Heizvorrichtung für Asphaltkessel (Winter-Pattison) 1145*. — Künstl. Sandstein (Olschewsky) 1145*. — Kunststeine (Reising & Sne.) 1145*. — Kalklöschvorrichtung (Neukrantz) 1145*.

Phosphate, Dünger.

Massenkulturen v. Bodenbakterien (Caron) 80*. — Wiedergewinnung der zur Anreicherung carbonathhaltiger Phosphate benutzten schwefligen Säure (Ranson u. Gouthière) 155*. — Aufschließung d. Ackererde (Salzbergwerk-Neu Staßfurt) 636*. — Zerkleinern v. Phosphatschlacke (Mellmann) 792*. — Darst. v. Alkaliphosphaten (Büchner) 935*. — Aufschließen d. Thomasschlacke (Knoop) 935*. — Gewinnung citratlöslicher Schlacke beim Thomasprozeß (Knoop) 935*. — Darst. v. Kunstdünger (Totte) 935*.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Darst. eines Magnesiacementes (Steiger) 446*. — Steinartige Masse aus Sägemehl u. Gips (Engel u. Lorscheidt) 687*. — Kunststeinfabrikation (Ungar. Kalksandstein etc.) 687* — Brennofen für Kalk, Cement u. dgl. (Schmidt) 837*. — Mischen v. Cement (Gilbreth) 936*. — Natürl. u. künstl. Puzzolan (Giorgis u. Alvisi) 1044. — Anfeuchten od. Löschen von Cement (Sackett Wall etc). 1145*. — Einlage für Stuckgegenstände (Huber) 1145*. — Poröse Körper aus plastischem Material (Ochs) 1145*. — Chemische Bewertung des Mörtelsandes (Donath) 682. — Strangpressen (Möbius) 687*. — Kunststeine (Reincke u. Co.) 687*. — Aufbereitungsmaschine für Thon (Hentschel) 687*. — Darst. künstl. Bausteine (Kiefer und Herbst) 1003*.

Kunststeine und Mörtel aus Schlacken (Stratmann) 446*. — Putz und Poliersteine (Stahl) 1003*.

Salze schwerer Metalle.

Reduktion von Bleiglätte zu Bleisubxoyd (Bischof) 934*.

Metallurgie.

Allgemeines.

Ermittelung der korrodierenden Einw. einiger Agenzien auf d. Metalle (Gawalowski) 438. — Aufschließsung sulfidischer Erze (Neuendorf) 1143*. — Gewinnung v. Metallen aus Erzen (Boult) 1143*. — Behandlung zusammengesetzter Erze (de Bechi) 1143*.

Aufbereitung.

Anreicherung geschwefelter Erze (Petersen) 80*. — Nasse Aufbereitung (Maschinen- u. Armaturenfabrik) 446*. — Gewaschene Kohle (Darby) 527*. — Scheideapp. (Metallurgische Gesellsch.) 527*. — Schleuderseparator (Kleriti und Bilharz) 528*. — Vorbehandlung sulfidischer Erze (Petersen) 528*. — Erzscheider (Mechernischer Bergwerks-Aktienver. 528*. — Verarbeitung v. Kohlenschlamm (Hauck) 528*. — Elektromagnetischer Erzscheider (Mechernicher Bergwerks-Aktienverein) 792*. 934*. 1142; (Langguth) 1142. — Entwässerungsvorrichtung für Steinkohlen (Mayer) 934*. — Sortieren v. Kies (Dreyfus) 934*. — Querstofsherd (Bartlett) 934*. — Parry'scher Trichter (Bertrand) 1142*. — Magnetische Scheidung (Metallurgische Ges.) 1142*. — Magnetische Aufbereitung (Metallurgische Ges.) 1142*.

Apparate.

Flammofen (y Aguirre) 528*. — Amal-

garniervorrichtung (Layoix) 528*. — Gebläseluft v. Hochöfen (Pugh) 528*. — Ofen zum Rösten von Erzen (The Godfrey Calciner Lim.) 575*. — Röstverfahren (Hecking) 575*. — Trommelröstofen (Kupferhütte Bieber u. Co.) 934*. — Verengerung der Birnenmündung (Pszczolka) 1143*. — Steinerner Winderhitzer (Schäfer) 1143*.

Eisen.

Plattieren von Stahlblechen mit Silber (Martin) 792*.
Die entschwefelnde Kraft von Kalk und Magnesia in Eisenhochöfen (Foster) 284. — Verschliefsen d. Stichloches von Öfen (Miller) 528*. — Frischen von Roheisen (Sattmann) (528*. — Granulierte Hochofenschlacke (Lunge) 1173.
Düsenanordnung für Martinöfen (Eyermann) 80*.
Stahlverbesserungspulver (Budzinski und Schuwaloff) 934*.

Übrige unedle Metalle.

Gewinnung von Zink (Hoepfner) 528*. — Muffelofen zum Destillieren von Zink, Kadmium u. dgl. (Francisci) 792*.
Phorsphorzinn u. Phosphorzink (Seyboth) 575*.
Neue Bleierzröstmethode (v. Ernst) 284.
Bronzeähnliche Legierung (Marcus) 79*.
Aluminium-Magnesium-Legierung (Mach) 80*; (Deutsche Magnaliumgesellschaft) 934*

Edle Metalle.

Darst. v. Blattedelmetallen (Pharmaz. Inst. Gans) 575*.
Reaktivierung v. Chlor bei d. Edelmetalllaugerei (Palmquist) 792*.
Fällung von Edelmetallen (Martino und Stubbs) 934*.

Verarbeitung der Metalle.

Galvanische Verkupferung von Aluminium 438. — Reinigen von Metalloberflächen auf elektrolytischem Wege (Burgess) 439. — Darst von gemusterten Metallwalzen (Offenbacher) 934*. —
Überziehen von Eisen u. Stahl mit Kupfer. (Thurston) 446*.
Emailmasse (Wuppermann u. Co.) 575*.

Zuckerfabrikation.

Bacteriose der Zuckerrübe (Stift) 234. — Stickstoffdüngung d. Samenrüben (Wilfarth) 632.
Best. der Oxalsäure im Diffusionssafte (Andrlík u. Staněk) 149. — Reinigung d. Zuckerfabriksabwässer (Hönig) 149. — Zus. eines Aussüfsw. aus Spodiumfiltern (Staněk) 149. — Kohlensäureverteilungsapparat für Saturationspfannen (Schneider u. Helmecke) 160*. — Sortierungen von Zuckerkrystallen (Bock) 160*. — Anmaischen der frischen Schnitzel im Diffuseur (Garez) 160*. — Darst. v. Kandis (Aktienges. f. Verzinkerei etc.) 236*. — Materialzufuhr für Rübenschnitzel- und andere Zerkleinerungsmaschinen (Volquartz) 236*. — Zuckerformenkasten zur Darst. von Stangenzucker (Fuchs) 237*. — Reinigung v. Schleuderablaufsirup (Stentzel) 237*. — Reinigung v. Zuckersäften durch Carbide der Erdalkalimetalle (Rivière) 237*. — Verminderung der Inversionsgeschwindigkeit (Stolle) 439. — Entwässern von Diffusionsschnitzeln (Bosse) 492*. — Knochenkohle (Pressé) 492*. — Zentrifugen mit mehr als einem Auffangmantel (Bendel) 492*. — Verdampfapp. mit Multipelwrkg. (Witkowicz) 493*. — Anw. d. Flufssäure bei d. Zuckerfabrikation (Verbiese) 632. — Neue Klärmethode d. Zuckerprodd. bei d. Analyse (Weisberg) 633. — Entfärben v. Zuckerlsgg. durch Zink und schweflige Säure (Boot) 697*. — Entfärben v. Zuckerlsgg. durch schweflige Säure (Boot) 697*. — Schnitzelpressen (Mackensen) 882*. — Einfl. d. Tempertur auf d. Löslichkeit d. Zuckers in Lsgg. v. Nichtzucker (Schukow) 1044. — Löslichkeit einiger Calcium-, Eisen- u. Kupfersalze in Zuckerlsgg. (Stolle) 1044. — Zurückführung d. Zuckers d. Abläufe (Schulze) 1051*. — Vakuumkochgefäfse (Greiner) 1051*. — Sättigung v. Zuckersäften mit Kohlensäure (Schwager) 1051*. — Abscheiden der Zuckerkrystalle (Zycienski, Karnicki u. Cohn) 1051*. — Schnitzelpresse (Bromberger Schnitzelmesserfabrik) 1150*. — Saftheber (Luhn) 1150*. — Reinigung von Melasse (Fuhrmann) 1150*. — Anw. des Formaldehyds zur Verhinderung der Zers. von Zuckerlösungen (Schott) 1249. — Berechnung d. Zus. v. Sirupen in verschiedenen Sättigungszuständen bei verschiedenen Temperaturen (Claassen) 1250. — Anw. d. Fluorverbb. zur Verhinderung d. Gärung auf d. Diffusionsbatterie (Heerma van Voss) 1250.

Kohlehydrate.

Darst. v. Kartoffelwalzmehl (Baumgarten u. Reinle) 492*. — Pressen v. Stärketafeln (Oppel) 1150*.

Produkte der Gärung.

Bereitung von festem Spiritus (Hempel)

156*. — Fuselöl (Illges) 492*. — Gewinnung d. Protoplasmas d. Hefe (de Meulemeester) 492*. — Membranregulatoren für Destillation- u. Rektifikationsapp. (Pampe) 882*. — Centerbe (Paris) 1045. — Volume d. Zuckerlsgg. vor u. nach d. Gärung (Stern) 1045. — Altern alkohol. Fll. (de Tangry) 1150*. — Darren v. Malz (Fischer) 1150*.
Analyse v. Lupulin (Moore) 150. — Furfurolbildung (Windisch) 235. — Maisch- u. Gärgefäfs (Hafslacher) 697*. — Darst. v. Malz (Declercq) 697*. — Malztrommel (Pieper) 882*; (Schwager) 882*. — Pichapparat (Rauch) 882*. — Weichen u. Waschen v. Getreide (Finitzer) 882*. — Vorrichtung v. Weichen u. Lüften von Getreidekorn (ten Doornkaat-Koolman) 882*. — Gärvers. für Bier (Kropf) 882*. — Entpichen von Fässern (ten Doornkaat-Koolman) 882*. — Drehbar in d. Zu- u. Ableitungsrohren d. Kühlmittelsangeordnete Gärbottichkühlschlange (Vogel) 882*. — Auszüge aus Getreidemalz (Jacobsen) 1008*. — Abziehen klaren Bieres (Kersten) 1008*. — Wirkung d. Hopfenbittersäure u. des im Bier vorhandenen Bitterstoffs (Velich) 1045. — Maischebereitung (Deutsche Kapitalvers. etc.) 1050*. — Räumungsvorrichtung für Darren (Fischer) 1051*.
Weinstatistik für Deutschland 150. — Schwefeln v. Fässern (Schaller) 160*. — Sterilisieren oder Pasteurisieren v. Fll. (Streubel) 160*. — Gebrauch v. Kartoffelzucker in d. Jahren schlechter Weinernte (Comboni) 1045*. — Fermente (Chodat) 1250. — Einige Hefen d. Genfer Weinlandes (Lendner) 1251. — Umschlagen d. Weine (Wortmann) 1311.
Schnellessigfabrikation (Mayer Sohn) 492*. — Reinigung v. rohem Holzessig (Aktienges. f. Trebertrocknung) 885*. — Ostweinessig (Doolittle u. Hess) 1173.

Fette und Wachs.

Analyse v. Thranen (Bull) 151. — Wollschmelze, bezw. Spinnöl (Klug u. Wolff) 158*. — Reinigung v. Ölen mittels Calciumcarbid (de la Roche) 158*. — Verfälschung von Firnissen (Charitschkoff) 439. — Einfetten v. Metallgegenständen (Vetter) 448*. — Einfl. d. Luftfeuchtigkeit auf d. Sauerstoffabsorption d. Öle (Lippert) 633. — Entwickelung d. Fettindustrie im neunzehnten Jahrhundert (Bornemann) 634. 789. 1047. — Gewinnung d. Rückstände v. Fett (Allen und Holde) 696. — Reinigen v. Petroleum (Henry) 840*. — Verarbeitung v. Wollfett (Schmidt) 1007*. — Gewinnung v. Glycerin (Davis) 1045. — Ölfiltrierapp. (Klingenberg) 1149*. — Reinigen von Ölen (Aktiebolaget Göteborgs) 1149*.
Kühlapparat für Seife (Rivoir) 158*.

Organische Präparate, verschiedene.

Direkte Darst. v. Morpholinen (Knorr) 787*. — Darst. v. Isatin (Badische) 237*. — Darst. v. Leukoverbb. d. Triphenylmethanreihe (Farbenfabriken) 289*. — Darst. aromatischer p-Amidoaldehyde (Geigy & Co.) 238*. 239*. — Darst. von aromat. Amidoketonen (Kunckell) 240*. — Darst. methylierter Harnsäuren (Böhringer u. Söhne) 270*. — Darst. v. Triacetylpyrogallol (Knoll u. Co.) 270*. — Darst. von Glykokollphenolestern (Einhorn) 270*. — Darst. v. Cellulosetetracetat (Donnersmarck) 271*. — Darst. von Verbb. aromatischer Aldehyde mit Proteïnsubstanzen (Farbenfabriken) 272*. — Darst. v. Indoxylcarbonsäureestern (Farbwerke) 272*. — Darst. v. Dichininkohlensäureester (Ver. Chininfab. Zimmer u. Co.) 319*. — Behandlung von Dinitroanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure (Farbenfabriken) 320*. — Darst. v. Dihydrojonon u. seinen Homologen (Krauth) 495*. — Ketocumarancarbonsäureester d. Benzol- u. Naphtalinreihe (Farbwerke) 495*. — Darst. v. Homologen d. o-Amidobenzylanilins (Farbwerke) 496*. — Darst. v. aromatischen Oxyaldehyden (Geigy u. Co.) 523*. — Silberverbb. der Proteïnstoffe (Farbenfabriken) 523*. — Darst. eines Gemenges v. Di- u. Tetracetat d. Chrysarobins (Knoll u. Co.) 524*. — Darst. sekundärer Amine d. aliphatischen Reihe (Marckwald und Droste-Hülshoff) 524*. — Darst. von Fluoroform (Valentiner u. Schwarz) 525*. — Zerlegung d. Jonons in α- u. β-Jonon (Haarmann u. Reimer) 576*. — m-Kresolester d. kernsubstituierten Jodzimmtsäuren (Kalle u. Co.) 704*. — Darst. von Morpholinen (Knorr) 787*. — Diamidooxyanthrachinone (Farbenfabriken) 789*. — Überführung v. Dialphyldiamidoanthrachinonen in Halogenderivv. (Badische) 739*. — Darst. von in d. CH_3-Gruppe substituierten Amidobenzylalphylaminen (Farbwerke) 740*. — Lösliche Teerpräparate (Knoll u. Co.) 741*. — Trijod-m-kresol (Kalle u. Co.) 741*. — Oxyanthrachinone und Oxyanthrachinonsulfosäuren (Farbwerke) 741*. — Aromatische Oxyaldehyde (Farbenfabriken) 742*. — Dinitro-o-chlorbenzoësäure (Kalle u. Co.) 742*. — Derivv. d. Diphenylamins (Dahl u. Co.) 742*. — Diphenylaminderivv. (Vidal) 743*. — Essiggeist aus Holzsägemehl (Schneider) 744*. — Trennung v. Geraniol u. Citronellol (Flatau u. Labbé) 882*. —

Äthylaldehyddisulfosäure (Farbenfabriken) 883*. — Glykokollderivv. aromatischer Amido- u. Amidooxycarbonsäuren (Einhorn) 883*. — Darst. v. o-Nitrobenzaldehyd (Kalle u. Co.) 885*. — Darst. d. Zimmtsäureester von halogensubstituierten m-Kresolen (Kalle u. Co.) 885*. — Darst. luftfreien Fluoroforms (Valentiner u. Schwarz) 886*. — Darst. v. o- u. p Nitrobenzaldoxim (Farbwerke) 886*. — Darst. geruch- und geschmackloser Präparate aus Mineralölen (Helmers) 886*. — Darst. von Phenylacetaldehyd (Erdmann) 887*. — Darst. von α-Oxyphenylpropionsäure-β-lakton (Erdmann) 887*. — Darst. v. Oxydationsprodd. sulfurierter Azofarbstoffe (Öhler) 888*. — Darst. v. in d. Hydroxylgruppe substituierten Alkaminen u. Alkamincarbonsäureestern (Chem. Fabrik auf Aktien) 1081*. — Darst. von Aldehyden, insbesondere v. Formaldehyd (Klar) 1082*. — Darst. v. Alkalimetallverbb. von γ-Oxypiperidinen (Chem. Fabrik auf Aktien) 1082*. — Darst. alkylierter Oxymethylenharnsäuren (Boehringer u. Söhne) 1083*. — Darst. v. o- u. p-Amidobenzaldehyd (Farbwerke) 1084*. — Darst. eines leicht lösl. caffeïn- u. chininhaltigen Präparates (Kreidmann) 1084*. — Darst. v. Monoformaldehydverbb. alkylierer Harnsäuren (Boehringer u. Söhne) 1084*. — Darst. wasserl. Caseïnverbb. (Riegel und Rose) 1085*. — Darst. von Acidylmorphincarbonsäureestern (Merck) 1085*. — Darst. v. Dinitrostilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluolsulfosäure (Levinstein Lim.) 1085*. — Darst. v. o-Chlor-o-nitrobenzylbromid (v. Janson) 1086*. — Darst. der Zimmtsäureester v. substituierten m-Kresolen (Kalle u. Co.) 1086*. — Darst. v. Methylmorphin und Äthylmorphin (Merck) 1086*. — Darst. reiner Essigsäure (Bergmann) 1086*. — Darst. v. Aminoglykolen (Knorr) 1087*. — Darst. von Monojodthymol (Kalle u. Co.) 1087*. — Darst. v. Triacetylderivv. d. Oxyhydrochinone (Farbenfabriken) 1087*. — Darst. von Chlorparoxanthin aus 1,7'-Dimethylharnsäure (Boehringer u. Söhne) 1087*. — Unlöslichmachen v. Caseïn, Albumosen u. d. fl. Umwandlungsprodd. d. Leimes oder d. Gelatine (Chem. Fab. auf Aktien) 1088*. — Darst. von Diphenylmethanderivv. (Farbwerke) 1110*. — Darst. v. o-Chlor-o-nitrotoluol (v. Janson) 1110*. — Darst. von Isatinen d. Benzol- und Naphtalinreihe (Badische) 1112*. — Darst. von Alkylderivv. d. p-Amidobenzylanilins (Farbwerke) 1112*, — Darst. v. p-Dimethylamidobenzaldehyd-o-sulfosäure (Aktienges. f. Anilinfab.) 1113*. — Darst. v. Nukleïnsäuren aus pflanzlichen zellenhaltigen Organen u. Säften (Farbenfabriken) 1113*. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus Alloxan und Phenolen (Boehringer u. Söhne) 1113*. — Darst. aromatischer Aldehyde (Soc. chim. Usines etc.) 1113*. — Darst. aromat. Amidoaldehyde (Boehringer u. Söhne) 1114*. — Darst. eines gg. d. Magenverdauung resistenten Leimtannats (Altschul) 1115*. — Darst. von Glykokollamidocarbonsäureester (Einhorn) 1115*. — Darst. v. Cyanalkalien aus Formamid, bezw. Ammoniumformiat (Glock) 1115*. — Darst. von symmetrischem Dinitrochlorbenzol (Aktienges. für Anilinfab.) 1115*. — Darst. v. Oxyphenoxacetsäuren (Lederer) 1116*. — Darst. von α_1-α_4-Diamido-β_1-β_4-dioxynaphtalin (Cassella u. Co.) 1116*. — Darst. v. Bromderivv. d. Anthrachinons (Farbenfabriken) 1176*. — Darst. v. Alphoxylacetamiden (Aktienges. f. Anilinfab.) 1177*. — Darst. von Cyklocitral (Strebel) 1177*. — Darst. v. Leukoamidooxyanthrachinonen (Farbenfabriken) 1178*. — Darst. v. Acetamidestern aromatischer Carbonsäuren (Aktienges. f. Anilinfab.) 1178*. — Darst. v. Oxyanthrachinonsulfosäuren (Badische) 1178*. — Darst. von Jodoleiweißverbb. (Kalle u. Co.) 1179*.

Gesundheitspflege.

Darst. therapeutischer Präparate (Sauer) 76*. — Sprudelsoole (Langebartels) 525*. — Darst. eines Enthaarungsmittels (Hüttemann u. Zrzawy) 791*. — Moorbäder (Schultze) 929*. — Thermokautervorrichtung (Beach) 929*. — Immunisierende Substanz aus Tuberkelbacillen (Behring u. Ruppel) 1119*. — Tuberkulosetoxin (Merck) 1119.

Desinfektion.

Erzeugung v. Formaldehyd (Sedan u. Fraissinet) 384*. — Desinfektionsverfahren (Walther) 526*. — Desinfektion mit Formaldehyd (Chem. Fab. auf. Aktien) 791*. — Desinfizieren mittels Formaldehyds (Chem. Fab. auf Aktien) 791*. — Schachtofen zum Verbrennen u. Schmelzen v. Müll (Wegener) 791*. — Darst. v. Desinfektionsmitteln zur Einführung in Körperhöhlen (Thimm) 930*. — Darst. eines Präparates zur Bekämpfung v. Pilzkrankheiten d. Anbaugewächse (Prinz) 930*. — Schutz vor Motten (Roth und Voigt) 1118*. — Verflüchtigen verdampfbarer Stoffe (Transportabler Dampfent.) 1118*. — Desinfektionsapp. (Wade) 1119*. — Haltbarmachung v. Akroleïnlsgg. (Kalle & Co.) 1119*. — Schabenvertil-

gungsmittel (Schroeder und Lippert) 1119*.

Nahrungsmittel.

Stempelung v. Fleisch (Leonhardi) 159*. — Oxalsäurearmes zuckerreiches Viehfutter aus Rübenköpfen u. -blättern (Wüstenhagen) 159*. — Abscheidung d. Fruchtsaftes aus Kartoffelreibsel (Engelkens) 159*. — Luftfreies Füllen v. Flaschen (Blume) 159*. — Sterilisierung v. Milch (Bendixen) 159*. — Darst. eines Nährpräparates aus Hefe u. Fett (Kleinschmidt jr.) 160*. — Verf., Margarine v. Butter unterscheidbar zu machen (Ilse und Spiecker) 160*. — Natürl. Mineralwässer (Simon) 448*. — Milchpasteurisierapp. (Sörensen-Nörlund) 491*. — Sterilisieren v. W. (Desmaroux) 491*. — Darst. v. farblosem Eiweifs (Moessinger) 492*. — Fabrikation d. Caseïns zum technischen Gebrauch (Besana) 634. — Entnehmen natürl. Mineralw. v. d. Quelle (Fofs) 881*. — Entnehmen, Versenden u. Aufspeichern natürl. gashaltiger Mineralabwässer (Fofs) 881*. — Milchwärmer für Milchschleudern (Hildebrand) 881*. — Darst. gashaltiger Fll. (New Era Carbonator Comp.) 881*. — Bereitung kohlensaurer Getränke (Hilditch) 881*. — Gewinnung kohlensäurehaltiger W. (Herczeg und Derekas) 881*. — Entfärbung von Schmalz (Schmalz-Raffinerie-A.-G. etc.) 881*. — Röstverfahren für Kakao (Epstein) 881*. — Verschliefsen v. Sterilisiergefäfsen (du Pury) 882*. — Aufreihen v. Fischen auf Draht (Helliesen) 882*. — Gewinnung d. Zellsaftes d. Hefe (Rückforth) 882*. — Aufschliefsen von Kolanüssen (Bernegau) 1007*. — Darst. v. reinen Albumosen (Boehringer & Sne.) 1007*. — Konservieren ganzer und geteilter Schlachttiere (Emmerich) 1007*. — Sterilisieren v. Fetten (Dubuisson) 1007*. — Emulgieren v. Fett (Schach) 1007*. — Gummi für Eier oder Früchte (Dippel) 1007*. — Kunstbutter (Schmidt) 1008*. — Darst. eines Nährextraktes aus Hefe (Overbeck) 1008*. — Eiweifspräparate aus Fleisch (Bremer) 1008*. — Kaffeebohnen (Linde) 1008*. — Fischräucherapp. (Prignitz, Albrecht u. Kunberger) 1008*. — Überführung v. Fleischfaser in Albumosen (Eichelbaum) 1008*. — Entbitterung v. Lupinen (Lehmann) 1149*. Abfüllen v. Mineralw. (Bartelt) 1149*. — Senigélée (Krug u. Wehmer) 1149*. — Unlösliche Eiweifskörper (Classen) 1149*. — Verwertung v. Hefe für Nahrungs- u. Genufszwecke (Wegener) 1149*. — Darst. v. Albumosen (Farbenfabriken) 1150*. — Zur Frage d. unbeschränkten Zulässigkeit d. Stärkesirups für d. Bereitung v. Nahrungsmitteln (König) 1174.

Färberei.

Allgemeines.

Trocknen u. Konservieren v. Fleischwaren (Opitz u. Jahrsetz) 696*. — Pumpe zum Befördern v. Fett (Dubuisson) 696*. — Konservieren v. Brot (Everts) 697*. — Pasteurisierapp. f. Milch (Braune) 697*. — Konservieren v. Früchten (Firminhac) 697*. — Nährstoffe aus Knochen und Sehnen (Timmis) 697*.

Beizen, Waschen, Bleichen.

Bleichen durch Dämpfen (Koechlin) 151. — Bleichen durch H_2O_2 (Koechlin) 152. — Elektrolytische Darst. v. Bleichfl. (Foerster) 152. — Bleichen durch Calciumsulfit (Koechlin) 152. — Färben, Bleichen etc. v. Textilwaren (Thies) 840*. — Wellenfilzplatten zur Dachdeckung (Filzfabr. Adlershof) 1052*. — Mercerisieren, Färben, Waschen (David) 1052*. Linoleummosaik (Thomson) 1052*. — Bleichen u. Waschen v. Geweben (Hadfield, Sumner und Hadfield) 1052*. — Wellenzeugplatten zur Dachdeckung (Filzfabr. Adlershof) 1052*. — Mercerisieren v. Strähngarn (Schiefner u. Getzner etc.) 1052*. 1053*. — Dachplatten (Filzfabr. Adlershof) 1052*. — Paraffinieren v. Garnen (Gerst) 1052*. — Färben v. Fellen mit Blauholz (Flatow) 1052*. Behandeln v. Cops mit Flotten (Marr) 1053*. — Waschen, Bleichen, Beizen, Färben etc. (Venter) 1053*. — Färbebottich (Gruhne) 1053*. — Azofarbstoffe auf d. Faser unter Anw. v. wolframsauren Salzen (Hepburn) 1053*. — Wirkungsweise d. Alkalis in d. Indigoküpe (Binz u. Rung) 1174*.

Färben, Appretieren, Drucken.

Färben, Waschen etc. v. Textilstoffen mit kreisender Flotte (Halbach) 383*. — Färbemaschine für Bänder (Sehlbach) 383*. — Wollhutfärberei (Wagner) 489. — Überführung v. Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren in d. Chromlacke v. Thiazinfarbstoffen (Chem. Fabr. vorm. Sandoz) 494*. — Erzeugung v. Indigo auf Seide (Kalle & Co.) 494*. — Erzeugung schwarzer Färbungen auf Gespinstfasern (Kalle & Co.) 494*. — Färben v. Geweben auf d. Jigger (Laag & Cie.) 698*. — Behandlung von Garnsträhnen mit Fll. (Schneider) 698*. — Garnspannvorrichtung (Römer u. Hoelken) 698*. — Färbevorrichtung (Godt) 698*. — Mercerisieren von Strähngarn (Istomin) 698*. — Im-

prägnieren etc. v. Textilstoffen (Schirp u. Hoffmann) 699*. — Erzeugung echter Druck- u. Färbetöne mit Hilfe v. Indigo (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 699*. — Färben, Waschen, Bleichen etc. v. Garnen (Simon) 699*. — Mercerisieren, Bleichen u. Waschen v. Garnen (Krissmanek u. Auderieth) 840*. — Färben mit Vidalschwarz (Hoelken & Co.) 840*. Beschwerung v. Seide (Chem. Fabr. auf Aktien) 840*. — Auspressen von mit Flotten behandeltem Fasergut (Bodmer u. Schwarzenbach) 1254*. — Darst. v. Reserven unter Paranitranilinrot (Gandourine) 1254*. — Darst. moosartiger Pflanzenteile (Böhme) 1254*. — Anw. d. Indigosalzes im Zeugdruck (Kalle & Co.) 1254*. — Gleichzeitige Behandlung vieler Garnstränge (Aykroyd etc.) 1254*. — Darst. von zweifarbigen u. Kreponeffekten auf wollener Stückware (Cassella & Co.) 1254*. — Garnhaspel (Krissmanek u. Auderieth) 1255*. — Beizen tierischer Gespinstfasern (Amend) 1255*. — Erzeugung d. Chinonimidfarbstoffe auf d. Faser (Farbwerke) 1255*. — Darst. v. Linoleummosaik (Scott) 1255*. — Feuerfest- und Wasserdichtmachen von Gespinsten (Dopp sen.) 1255*. — Reliefartig verzierte, lederartige Wandbekleidungen (Alt) 1255*. — Erzeugung von Thiazinfarbstoffen auf d. Faser (Farbenfabriken) 1255*.

Farbstoffe, künstliche.

Darst. v. gelbroten, basischen Farbstoffen d. Phtaleïnreihe (Basler chemische Fabrik) 762*. — Einheitlichkeit d. Chrompatentgrüns A (Friedländer) 152. — Chrompatentgrün (Kalle & Co.) 153. — Kuppelungsfähigkeit d. Amidonaphtoldisulfosäure K und über Chrompatentgrün (Erdmann) 153. — Darst. neuer Polyazofarbstoffe (Cassella & Co.) 320*. — Darst. von wasserlöslichen basischen Safraninazofarbstoffen (Farbwerke) 379*. — Darst. schwarz. Baumwollfarbstoffe aus p-Nitro-o-phenylendiamin (Farbwerke) 379*. — Darst. v. basischen Disazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen (Farbwerke) 379*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe (Farbwerke) 379*. — Darst. von orangefarbenen substantiven Baumwollfarbstoffen mittels Nitro-m-phenylendiamin od. Nitro-o-toluylendiamin (Badische Anilin- und Sodafabrik) 380*. — Darst. v. Indigo (Badische Anilin- und Sodafabrik) 381*. — Darst. v. schwarzen Polyazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2, bezw. -α_3-monosulfosäure (Badische Anilin- und Sodafabrik) 381*. — Darst. eines schwarzen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffes durch Erhitzen v. Trinitrodiphenylamin mit Schwefel (Farbwerke) 381*. — Darst. v. Chinizaringrünsulfosäure (Farbenfabriken) 381*. — Darst. v. violett- bis blaufärbenden Gallocyaninfarbstoffen (Durand, Huguenin & Co.) 382*. — Darst. v. Säurefarbstoffen (Prud'homme) 493*. — Schwefelhaltige substantive Farbstoffe (The Clayton Aniline Co.) 700*. — Blauer Farbstoff der Naphtalinreihe (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 700*. — Darst. v. gelben Farbstoffen (Geigy & Co.) 701*. — Schwarzer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoff (Dahl & Co.) 701*. — Substantive braune Farbstoffe (The Clayton Aniline Co.) 701*. — Darst. gelber, basischer Akridinfarbstoffe (Farbwerke) 702*. 1179*. — Darst. v. gelbroten, basischen Farbstoffen der Phtaleïnreihe (Basler chemische Fabrik) 702*. — Triphenyl- u. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe (The Vidal Fixed Aniline etc.) 703*. — Farbstoffe aus o-Chlormonoäthyl-(methyl-)p-amido-m-toluylaldehyd (Geigy & Co.) 703*. — Schwarze Disazofarbstoffe unter Anw. v. Amidophenyl-β-naphtylaminsulfosäuren (Aktienges. f. Anilinfab.) 704*. — Farbstoffe aus Birkenrinde (Reichardt) 704*. — Darst. einer Sulfosäure d. Naphtazarins (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 880*. — Darst. eines braunen, direkt färbenden Farbstoffes für Baumwolle (Aktienges. für Anilinfab.) 880*. 1055*. — Darst. direkt färbender schwefelhaltiger Farbstoffe aus m-Amidooxyverbb. d. Benzolreihe (Vidal) 880*. — Überführung von Amidooxyanthrachinonsulfosäuren in Polyoxyanthrachinonsulfosäuren (Farbwerke) 881*. — Neue Farbstoffe (Reverdin) 1047. 1311. — Azofarbstoffe aus α_1-α_4-Alkylamidonaphtol-β_2-α_3-disulfosäure (Farbwerk Mühlheim) 1053*. — Akridinfarbstoffe mittels Formaldehyd (Terrisse u. Darier) 1054*. — Orangefarbene substantive Disazofarbstoffe mittels Nitro-m-phenylendiamin od. Nitro-m-toluylendiamin (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 1055*. — Darst. eines braunen, direkt färbenden schwefelhaltigen Farbstoffes (Vidal) 1055*. — Darst. schwarzer Baumwollfarbstoffe (Kalle & Co.) 1055*. — Darst. eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffes (Cassella & Co.) 1056*. — v. einfachen u. gemischten Indigorotfarbstoffen (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 1056*. — Darst. eines schwarzen Baumwollfarbstoffes (Aktienges. f. Anilinfab.) 1056*. — Darst. v. primären Disazofarbstoffen (Kalle & Co.) 1079*. — Darst. v. Säurefarbstoffen d. Diphenylnaphtylmethanreihe (Farbwerke) 1079*. — Darst. v. Farbstoffen d. Naphtakridinreihe (Ull-

mann) 1080*. — Darst. v. wasserlösl., gelblichroten bis rotvioletten Farbstoffen d. Anthracenreihe (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 1080*. — Darst. echter Triphenylmethanfarbstoffe (The Clayton Aniline Co.) 1081*. — Darst. gelber basischer Akridinfarbstoffe (Farbwerke) 1179*. — Darst. neuer stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 1180*. — Darstellung von Auraminen (Farbwerke) 1180*. — Darst. eines grünen Farbstoffes der Naphtalinreihe (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 1181*. — Darst. v. Diamidoanthrarufin-, bezw. Diamidochrysazindisulfosäure (Farbenfabriken) 1181*. — Darst. eines neuen Rhodaminfarbstoffes (Farbwerke) 1181*. — Darst. gelbroter basischer Farbstoffe d. Phtaleïnreihe (Cassella & Co.) 1182*. — Darst. eines blauen Farbstoffes der Naphtalinreihe (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 1182*. — Darst. von Leukoderivv. der Gallocyanine (Durand etc.) 1183*. — Darst. von Farbstoffen aus Tetranitroanthrachryson (Farbwerke) 1183*. — Darst. eines substantiven schwarzen Farbstoffes (Vidal) 1183*. — Darst. blauer basischer wasserlöslicher Farbstoffe (Farbwerke) 1183*. — Darst. blauer Azofarbstoffe (Farbwerk Mühlheim) 1183*. — Darst. d. bei d. Naphtazarindarst. entstehenden Zwischenprod. (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 1184*. — Darst. von Farbstoffen durch Kondens. von Anthrachinon u. Anthrachinonderivv. mit Resorcin (Deichler) 1212*. — Darst. primärer Azofarbstoffe (Kalle & Co.) 1212*. — Darst. v. Baumwollfarbstoffen (Oehler) 1212*. — Umwandlung v. substituierten Amidobenzoylbenzoësäuren in Anthracenverbb. (Soc. anonyme des matières etc.) 1213*. — Darst. v. Nitrodiamidoanthrachinonsulfosäuren (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 1214*. — Darst. primärer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-α_3-disulfosäure (Cassella & Co.) 1214*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen (Kalle & Co.) 1215*. — Darst. eines olivengrünen Baumwollfarbstoffes (Farbwerke) 1215*. — Darst. v. Farbstoffen d. Anthracenreihe (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 1216*. — Darst. v. Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäuren (Chemische Fabrik etc.) 1216*. — Darst. v. Oxy- u. Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren (Chemische F. Sandoz) 1253*.

Pflanzen- und Tierfarben.

Ein neuer Indigo (Hazewinkel) 1175.

Mineralfarben und Anstriche, Lacke.

Erzeugung v. Schriftzügen auf sensitivem Papier (Kornacher u. Brumm) 382*. — Darst. v. spez. schwerem Lampenrufs (Wegelin) 382*. — Darst. eines Ersatzmittels für Leinölfirnis (Goldblum) 382*. — Aufrollen v. Blattmetall (Coe) 382*. — Verzierung v. Holz-, Metallflächen (Langheck u. Co.) 493*. — Darst. eines Sikkativs (Düngerfabrik Kaiserslautern) 494*. — Ölfarbenanstriche (Rohloff) 699*. — Imitation v. Marmor (Keſsler) 699*. — Lackieren (Kolbig) 699*. — Isoliermasse (Jung, Brecher u. Kittel) 699*. — Darst. eines Beizpulvers (Kochen u. Beck) 699*. — Anstrich auf Aluminium (Nauhardt) 700*. — Überziehen kleiner Gegenstände mit einer fl. oder halbfl. Decke (Baker, G. S. u. W. K.) 840*. — Darst. einer konservierend wirkenden Anstrichmasse (Alexander) 840*. — Überziehen von Flächen mit Farbe, Lack u. dgl. (Davis, Merriman u. Jessurun) 1053*. — Krystalle v. basisch essigsaurem Kupferoxyd (Gutensohn) 1053*. — Verzierungen auf Holz, Leder u. dgl. (Thür) 1053*. — Darst. von Farben (Dordt'sche Petroleum etc.) 1053*. — Darst. v. Papier für geheime Mitteilungen (Kretschmann) 1256*. — Darst. v. Malerfarben (Eischer) 1256*. — Darst. v. Erdfarben (Wentzky) 1256*. — Oxydieren v. Ölen (Rosenblum etc.) 1256*. — Verteilen v. Farbe, Lack u. dgl. auf d. Oberfläche einer Tragfl. (Davis, Merriman, Jessurun u. Rummler) 1256*. — Darst. eines Lackes für Wachstuch (Wood) 1256*. — Ausbessern v. Verletzungen d. Luftreifens an Fahrrädern (Humphreys) 1256*.

Photographie.

Silberkeim- od. Subhaloidtheorie (Abegg) 439. — Veränderungen v. Jodsilber im Licht (Scholl) 439. — Natur d. latenten Bildes (Luther) 440. — Abziehbares Negativpapier (Hofmann) 494*. — Farbige Photographien (Hinchley) 634. — Sensibilisierung v. Papier etc. (Schüpphaus) 634. — Buntdruckverf. (Burger) 697*. — Zeichnungen für photomechanische Reproduktion (Spitzer) 698*. — Schnellphotographie (Goldschmidt) 698*. Anw. v. Oxydsalzen z. Abschwächen d. photographischen Silberbildes (Lumière frères u. Seyewitz) 1047. — Nachbildg. körperlicher Gebilde mit Hilfe d. Photographie (Selke) 1051*. — Mehrfarbige Bilder auf Glas (Glasbilderindustrie) 1051*. — Chlorsilbergelatineemulsion (Rückert) 1051*.

Reproduktion.

Kopieren graphischer Erzeugnisse (Itasse)

698*. — Umdrucken mittels gehärteter Gelatineflächen (Rottach u. Hansel) 888*. — Halbtöne auf zu ätzenden Druckplatten (Schulte im Hofe) 1051*. — Reliefartig wirkende Druckbilder (Scholz) 1151*. — Zinkplatte für Druckereizwecke (Soc. d'Edition artist.) 1151*.

Harze und ätherische Öle.

Die bei d. Destillation d. fl. Bitumina u. d. Fettstoffe erhaltenen Pechrückstände (Holde) 440. — Unterscheidung des natürl. Asphaltbitumens v. Petroleumpech (Kovács u. Sötét) 442.
Fälschungen in England 268. — Entrinden v. Textilpflanzen (Rigault) 839*.
Rösten v. Flachs, Ramie, Hanf etc. (Lambling) 1004*.
Chem. Natur d. Wolle, Modifikationen ihrer Eigenschaften durch salpetrige Säure (Flick) 153. — Bericht über d. Natur d. Wolle v. Flick (Grandmougin u. Bourry) 154. — Entkletten v. Wolle (Roussel u. Lefebvre) 1149*. — Verwertung d. Abfallprodukte d. Wollwäschereien (Herbig) 1251.
Künstliche Seide (Miller) 1312; (Hassak) 1312.
Pflanzl. Fasern zu degummieren (Bouilliant) 639*. — Färbung v. Jutefaser (O'Brien u. Shearer) 1148*. — Darst. v. Fäden, Bogen, Films u. dgl. aus Viscose (Stearn) 1148*.
Färben v. Metallpapier (Kaufmann) 159*. — Reinigung eines Papierfabrikationsw. (Seidel) 442. — Regelung d. Papierlaufes (Zuber, Rieder & Co.) 493*. — Papier- od. Pappenmaschine (Eichhorn) 493*. — Darst. v. Papierstoff (Wüstenhöfer) 493*. — Filzartiger Stoff aus Cellulose (Krusche) 638*. — Fasern v. Pflanzenstengeln (Eke) 639*. — Leimen u. Färben v. Pappen (Gmeiner-Benndorf) 689*. — Papiermasse aus d. Wurzelfilz d. Schilfrohres (v. Feszty) 639*. — Reinigen v. Papiermaschinensieben (Marschhausen) 839*. — Einführen d. Papierbahn (Pommrich) 839*. — Darst. v. Verpackungskörpern (Österheld) 839*. — Papierholländer (Partington) 1004*. — Papiermaschine (Schulte) 1004*. — Tränken v. Papier (Post) 1148.*

Künstliche Massen.

Hohlgegenstände aus Kautschuk (Work u. Palmer) 159*. — Platten und Gegenstände (Krefting) 640*. — Verwertung d. Abfalls d. Kokosschalenbasten (The Fibrous Materials Syn) 640*. — Gelatinefäden (Dye) 640*. — Kautschukschläuche (Work) 640*. — Behandlung v. Kautschuk Guttapercha etc. (Répin) 640*. — Celluloidfolien (Rheinische Gummi- und Celluloidfab.) 640*. — Darstellung eines gummi- oder kautschukartigen Stoffes (Deborde) 839*. — Plattieren von Leder (Schwarzwald) 1004*. — Plastische Masse zur Aufnahme v. Letterabdrücken (Kraus) 1145*.

Holz.

Darst. eines steinartigen Überzuges auf Holzwaren (Aulich) 158*. — Vorbehandlung von zu imprägnierendem Holz (Bachert, und O'Neil) 158*. — Verkohlung v. Holzabfällen (Fischer) 789. — Darst. v. Holzstöpseln (Lefranc) 889*. — Imprägnierkesselanlage (Bleibinhaus u. Pettendorfer) 839*.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Kohlen.

Selbstentzündung v. Kohlen (Grimm) 443. — Erhitzen, Trocknen und Mischen v. Kohlen (Tigler und Surmann) 446*. — Feststampfen der zu verkokenden Kohle. (Klein) 637*. — Brikettieren v. Kohlen (Fiedler) 839*. — Zerkleinern von Torf (Kerrinnes) 1004*. — Torfverarbeitungsmaschine (Kerrinnes) 1146*.

Petroleum.

Reinigung v. Petroleum (Stelzer u. Opitz) 696*. — Lampendochte (Petroleumglühlicht und Bel. etc.) 1004*. — Reinigen von Erdöl (Smith) 1007*. — Ragosin-Destillationsverfahren (Stransky und Gurwitsch) 1048. — Erhöhung d. Leuchtkraft v. Brennölen (Eckstein) 1147*.

Kohlenprodukte.

Wiedergewinnung des Stickstoffs bei der Kohlendestillation (Anderson u. Roberts) 443. — Torf (Lopatin u. Galecki) 637*.— Meilerofen (Bosnische Holzverwertungs) A. G.) 838*. — Koksofen (Otto & Co.) 1004*. — Zubringeschlitten (Wiesener und Bruder) 1004*. — Darst. von künstl. Brennstoff (Corning und Briquette etc.) 1005*. — App. zum Verkoken (Bowing) 1147*.

Gasfabrikation.

Gasreiniger (Merz) 157*; (Wenner) 1004*; (Zschocke) 1146*. — Darst. von Wassergas (Dellwik) 157*. — Gaserzeuger (Bellon-Lencauches) 157*; (Humfrey) 838*. — Leuchtgas- und Koksgewinnung (Schultz) 158*. — Unters. des bei der Ammoniakdarst. abgetriebenen W. (Herting) 268. — Koksofen (Soc. anonyme

des Mines d'Albi) 447*. — Vergaser für fl. Brennstoffe (Beutner) 447*. — Gassammelglocken (Trendel) 447*. — Koksöfen (Otto & Co.) 447*. — Gasluftgemisch für Beleuchtungszwecke (Füller) 447*. — App. für die Erzeugung von Gasen (Lane) 635. — Gas aus Müll. (Pilous u. Ottermann & Co.) 638*. — Gasometer (Lüllemann und Matthew) 688*. — Retortenofen (Osann) 838*. — Druckausgleich an Vorlagen (Berlin-Anhaltische Masch. A.-G.) 838*. — Erzeugung von Wassergas (Ges. f. Linde's Eismaschinen) 1005*. — Karburierapp. (Hecht) 1005*. — Naphtalindampf in Kohlengas (Allen) 1048. — Erzeugung v. Heiz- u. Leuchtgas (Loos und Ottermann & Co.) 1146*. — Erzeugung stickstoffarmer Heizgase (Blass) 1146*.

Acetylen.

Darst. einer Acetylenkohlensäuremischung (Deutsche Carbid- u. Acetylenges.) 157*. — Acetylenentwickler (de Szepczyński) 157*. — Streuvorrichtung für Calciumcarbid (Soc. italiana per carburo di etc.) 158*. — Carbidzuführung für Acetylenentwickler (Le Debruyne) 158*. — Reinigung d. Acetylens (Lunge) 236. — Darst. eines Acetylenwasserstoffgemisches (Soxhlet, van den Berghe und Borremann's Gebr.) 447*. — Acetylenentwickler (Schwenger) 447*. — Carbidpatrone (Browett) 447*. — Acetylenentwickler (Scharlach) 447*; (Spangenberg) 447*; (Strakosch und Schmid) 447*. 448*. — Calciumcarbidpatrone (Buffington) 448*. — Acetylenentwickler (Kremer) 448*; (Bergmann) 448*. — Carbidzuführung bei Acetylenentwicklern (Allgem. Acetylengasgesellschaft (O. Falbe und Borchardt) 448*. — Acetylenentwickler (Lüllemann u. Matthew) 448*. — Carbidzuführungsvorrichtung (Schmalhausen) 638*. — Acetylenentwickler (Gillet) 638*; (de Montais) 638*; (Wolters) 638*; (Lüllemann und Matthew) 638*; (Trouvé) 638*; (Korndorfer) 638*. — Acetylenlampe (Graetz) 638*. — Acetylenentwickler (Friebel u. Näke) 638*; (Strakosch u. Schmid) 638*; (Berger) 638*. — Kontinuierliche Darst. u. Reinigung v. Acetylen (Mathews) 789. — Acetylenentwickler (Berger) 838*. — Imprägnieren von Calciumcarbid (v. Orlowsky) 838*. — Zerlegbarer Acetylenentwickler (Honold) 838*. — Acetylenentwickler (Forscher) 1005*; (Rhind) 1005*; (Forbes) 1006*; (Fikentscher) 1006*; (Berger) 1006*. — Calciumcarbid (Wehner und Kandler) 1006*. — Calciumcarbidpatronen (Yvonneau) 1006*. — Reinigen v. Acetylen (Stern) 1006*. Acetylenentwickler (Pestel) 1006*; (Ackermann) 1006*; (Thinault u. Dreyfus) 1006* (Lannois) 1006*; (Allg. Acetylen-Ges.) 1147*; (Schülke) 1147*; (Strakosch und Schmid) 1147*; (v. Krohn) 1147*. — Aufspeicherung von Acetylen (Berger) 1147*. — Acetylenentwickler (Hanisch) 1147*; (Buffington) 1147*; (Schüler) 1147*; (Boettcher) 1147*; (Petersen) 1147*; (Saſsmann) 1147*. — Acetylenapp. (Kühn) 1148. — Entwickelung luftfreien Acetylens (Regel) 1148*. — Acetylenentwickler (Kraus) 1148*. — Acetylenerzeuger mit Rüttelvorrichtung (Molet) 1148*. — Reinigungsmasse für Acetylen (Ernst und Philips) 1148*. — Acetylenentwickler (Ges. für Heiz- und Beleuchtungswesen) 1148*; (Roſs) 1148*.

Beleuchtung.

Der weiſse Beschlag an Rauchfängern und Cylindern des Gasglühlicht-App. (Killing) 154. — Gegenwärtiger Stand d. Acetylenbeleuchtung (Körting) 155. — Darst. v. Glühkörpern (Langhans) 156*. — Glühkörper für Gasglühlicht (Sieverts) 157*. — Selbstzündender Glühkörper (Boehm) 638*. — Darst. arsen- od. antimonhaltiger Glühkörper (Chem. Fabr. f. Beleuchtungswesen) 838*. — Gasselbstzünder (Deutsche Gasselbstzünder Akt.-Ges.) 838*. — Darst. von Glühkörpern (Voelker) 1005*. — Luftgaserzeuger (Fischer) 1005*. — Gasglühlicht (Salzenberg) 1005*. — Kerzendocht (Varenkamp) 1006*. — Gasselbstzünder (Klinger) 1146*.

Heizung.

Darst. v. künstl. Anheiz.- u. Brennstoff (Bandrowski) 157*. — Feueranzünder (Schütz) 1147*.

Sprengstoffe, Zündwaren.

Imprägnieren von Zündhölzern (Fog und Kirschner) 237*. — Neue Explosions- u. Detotionsstoffe (Alvisi) 443. — Zündmasse für Zündhölzer (Gans) 494*. — Elektrischer Minenzünder (Tirmann) 494*. — Zündmasse (Kastner) 494*. — Schießpulver (Leuschel) 495*. — Sprengpatrone (Boehm) 495*. — Darst. perforierter Stränge aus plastischen Explosivstoffen (Schüpphaus) 888*. — Fabrikation v. Sprengstoffen (Volpert) 888*. — Streichhölzer (Bohy, Gallay & Co.) 888*. — Schwemmvorrichtung für Schießwolle (Selwig & Lange) 1052*. — Knallgas-Sprengpatronen (Boehm) 1052*. — Sprengkapsel (Westfälisch-Anh. Spreng. etc.) 1150*. — Darst. v. Zündhölzern (Fog u. Kirschner) 1150*. — Darst. v. Sprengstoffen (Callenberg) 1150*.

Leder und Gerberei.

Gerbung tierischer Haut (Ziegler) 159*. — Körnen v. Leder (Kerkmann) 159*. — Schnellgerbapp.(Patent-Verwertungsges.) 493*. — Bearbeitung von Häuten oder Fellen (Vaughn Maschine Comp.) 493*. — Gerben u. Zurichten v. Schafleder (Kornacher und Brumm) 639*. — Gerbverfahren (Durand) 639*. — Färbungen a. Leder mittels Titansalzen (Dreher) 640*. Gerben mittels Aluminiumsulfits (v. Günzburg) 640*. — Gerbung mittels Prikinsäure (Wartenberger) 889*. — Gerben (Zerener) 1004*. — Behandlung v. Häuten etc. (Diehl) 1004*. — Schnellgerbung (Lederfab. Weilderstadt) 1004*. — Absorption v. basischen Chromsalzen durch Haut (Procter u. Griffith) 1048. — Absorption von Chroms. durch Haut (Procter u. Hamer) 1049. — Äschern u. Gerben v. Häuten (Diehl) 1148*.

Verschiedenes.

Tabakspfeifen (Landfried) 237*.

Bibliographie.

Seite 73. 268. 378. 522. 574. 695. 786. 835. 1002. 1049. 1141.

Patente.

Seite 74. 155. 236. 270. 319. 379. 444. 491. 523. 575. 635. 696. 737. 790. 836. 880. 929. 1003. 1050. 1079. 1110. 1142. 1175. 1212. 1253.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. **Nr. 1.** **3. Januar.**

Apparate.

Otto N. Witt, *Neue Apparate. 1. Modifizierter Zentrifugalrührer.* Der vom Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1696; C. **93**. II. 517) beschriebene Rührer hat sich gut bewährt, wenn es sich darum handelt, feste Körper dauernd in Fll. suspendiert zu erhalten, oder schwerere Fll., welche in W. zu Boden sinken, mit diesem zu emulgieren. Aber in Fällen, wo es sich um leichtere Fll. handelt, versagt er, weil sein Zug von unten nach oben wirkt. Für derartige Fälle ist der neue Rührer Fig. 1 bestimmt. Auch hier besteht der eigentliche Rührer aus einem kleinen Gefäfs von birnenförmiger Gestalt, welches aber in diesem Falle mit dem bauchigen Teil nach unten, mit seiner abgeschnittenen Spitze dagegen nach oben gerichtet ist. In die untere, zugeschmolzene Kuppe ist ein starkwandiges Glasrohr eingesetzt, welches da, wo es aus der abgeschnittenen Spitze heraustritt, an einen Glasstab von gleichem Durchmesser angelötet ist. Es entsteht so um die Axe des Rührers herum eine ringförmige Spalte, welche als Saugöffnung dient. Die durch

Fig. 1.

Fig. 2.

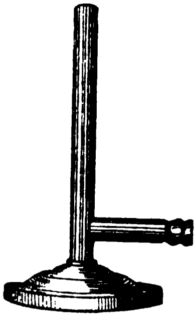


Fig. 3.

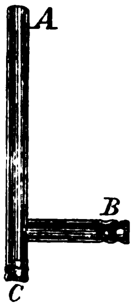


Fig. 4.

diese hineinstürzende Flüssigkeit wird in derselben Weise, wie bei dem alten Rührer aus den vier in dem bauchigen Teile der Birne angeordneten Auswurflöchern radial herausgeschleudert. Diese müssen zusammen den dreifachen Flächeninhalt der Eintrittsspalte besitzen. Zu ihrer Herstellung bedient man sich eines kleinen, schon bei der Herstellung des alten Rührers aufgefundenen Kunstgriffes, indem man sie in den fertigen Rührer mit Hilfe einer sehr spitzen Knallgasflamme hineinsticht.

Infolge der beschriebenen Anordnung arbeitet der neue Rührer in einer der Thätigkeit des früher beschriebenen entgegengesetzten Weise, indem er von oben nach unten saugt und das Aufgesogene radial fortschleudert. Alles was auf der Oberfläche der gerührten Flüssigkeit schwimmt, leichte feste Körper, ganz geringe Mengen von

Ölen, fällt unfehlbar der Wirkung des Apparates anheim, selbst wenn man denselben bis auf den Grund des Gefäſses eintauchen läſst. Während der alte Rührer am günstigsten dann arbeitet, wenn bei vollkommen zentraler Stellung desselben im Gefäſs der Spiegel der Flüssigkeit vollkommen glatt bleibt und nur infolge einer sekundären Wirkung langsam um die Axe des Rührers rotiert, ist das Bild bei der Verwendung des neuen Rührers ein verändertes. Hier entsteht bei richtiger, d. h. vollkommen zentraler Aufstellung des Apparates in der Flüssigkeit ein glatter Trichter, welcher sich bis in die Birne des Rührers fortsetzt und scheinbar still steht. In diesen Trichter sieht man alles, was auf die Oberfläche emporsteigt, hinabstürzen, um dann fein verteilt durch die peripherischen Öffnungen des Rührers hinausgeschleudert zu werden. — Bedingung für eine richtige Wirkung ist auch bei diesem Rührer eine möglichst schnelle Bewegung, etwa 5000 Touren in der Minute. Eine dünne Schicht Rüböl, auf die Oberfläche eines groſsen Becherglases voll Wasser gegossen, wird mit diesem in wenigen Minuten zu einer weiſsen Milch verrührt, deren Bestandteile sich erst nach mehrstündiger Ruhe wieder vollkommen voneinander sondern.

2. *Filtriervorrichtung.* Sehr oft tritt der Fall ein, daſs man eine Flüssigkeit möglichst schnell, also unter Zuhilfenahme der Wasserstrahlpumpe filtrieren, trotzdem aber das Filtrat in einem Gefäſs auffangen möchte, welches sich zur Verwendung in Verbindung mit der Pumpe nicht eignet, wie z. B. dünnwandige Kochkolben, Krystallisierschalen oder Bechergläser. In diesem Falle leistet der beistehend abgebildete Apparat (Figur 2) gute Dienste, dessen Wirkungsweise sich aus der Zeichnung ziemlich deutlich erkennen läſst. (Vergleiche die Filtrierglocke von Burgemeister [Z. anal. Ch. **28**. 676; C. **90**. I. 626], welche Ähnliches leistet. Referent.) Derselbe besteht aus einem dickwandigen, gut gekühlten cylindrischen Gefäſs, welches ein seitliches Ansatzstück trägt, an welches der Schlauch der Saugpumpe befestigt wird. Der halbkugelige Deckel des Gefäſses ist luftdicht schlieſsend auf den Rand desselben aufgeschliffen und oben mit einer Tubulatur versehen, in welche ein Trichter eingeschliffen ist. Soll der App. benutzt werden, so wird er zunächst im leeren Zustande mit der Pumpe verbunden, und es wird in dem Trichter das erforderliche Filter hergerichtet. Dann wird der Deckel abgenommen, der Rezipient für das Filtrat in den Zylinder eingesetzt und nach Wiederaufsetzen des Deckels die Filtration in gewohnter Weise vorgenommen. Der App. leistet namentlich dann gute Dienste, wenn es sich darum handelt, heiſse Fl., welche beim Erkalten leicht Krystalle abscheiden, von einem Nd. abzufiltrieren und nach der Filtration wieder aufzuhitzen, um dann durch langsames Abkühlen schöne Krystalle zu erzielen. Selbstverständlich wird man verschiedene Dimensionen des App. verwenden, je nach der Gröſse der Gefäſse, welche derselbe aufnehmen soll.

Sowohl der neue Rührer, wie der Filtrierapp. können von der Firma Max Kähler & Martini in Berlin, der Filtrierapp. auch von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin bezogen werden. (Chem. Ind. **22**. 509—510. November.)

Arendt.

F. Allihn, *Ein vereinfachter Bunsenbrenner.* Nach demselben Prinzip wie Marshall (**97**. II. 163) und später Evans (**98**. I. 165) läſst Vf. das Gas in das Brennerrohr nicht von unten, sondern seitwärts (Fig. 3 u. 4) durch B eintreten. Die Luftzuführung geschieht durch das untere offene Ende C des Brennerrohrs A. Der neue App. soll sich im Vergleich mit den ähnlichen Konstruktionen durch Billigkeit auszeichnen und wird von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin geliefert. (Chem.-Ztg. **23**. 996 u. 997.)

Arendt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Heinrich Gerstmann, *Die Bestimmung des absoluten Gewichts der Moleküle, nebst Beschreibung eines neuen Kalorimeters.* Wenn einmal ein Stück Zucker und ein anderes Mal feinstes Zuckerpulver in wechselnden Mengen W. gelöst wird, so wird sich eine Differenz der Lösungswärme ergeben, die der Arbeit entspricht, die beim Pulvern des Zuckers aufgewandt wurde. Indem der Vf. annimmt, daſs die Lösungswärme des Zuckers zum Teil von der Überwindung der Anziehung zwischen den Zuckermolekülen herrührt, und daſs diese Anziehung um so stärker ist, je mehr Zuckerteilchen in einem Stück enthalten sind, entwickelt er eine Theorie, nach der sich aus der Differenz der Lösungswärmen bei verschiedenen Verdünnungen die Zahl der Moleküle berechnen läſst. Die experimentelle Ausführung seiner Idee behält sich Vf. ausdrücklich vor. Für die Messungen hat der Vf. ein Eiskalorimeter konstruiert, bei dem die Menge des schmelzenden Eises bestimmt wird, durch Messung der Druckänderung, die das über dem Eis befindliche Luftquantum beim Schmelzen erfährt. Das Kalorimetergefäſs wird durch eine Watteschicht von dem äuſseren Gefäſs isoliert, in welchem sich das Eiswassergemisch befindet. Vor und nach jeder Messung wird die durch Wärmeleitung bedingte Druckänderung in der Zeiteinheit bestimmt und von der Druckänderung während der Bestimmung selbst in Abzug gebracht. (Verhandl. d. D. Physik. Gesellsch. 1. 194—203. Sep. v. Vf.) Bodländer.

Gilbert Newton Lewis, *Die Entwickelung und Anwendung einer allgemeinen Gleichung für freie Energie und physiko-chemisches Gleichgewicht.* Aus der vom Vf. abgeleiteten allgemeinen Gleichung für die Änderung der freien Energie ergiebt sich ein Ausdruck für physiko-chemisches Gleichgewicht in homogenen und heterogenen Systemen, als dessen spezielle Fälle das Gesetz der Massenwirkung und der Verteilungssatz zu betrachten sind. Auf rein thermodynamischem Wege wird eine Gleichung abgeleitet, die mit der von van der Waals identisch ist, bis auf den Ersatz der Grösse b durch eine unbestimmt gelassene Funktion des Volums. Nur die Konstanz der spezifischen Wärme von Gasen bei konstanter Temperatur und die Proportionalität zwischen Temperaturerniedrigung und Druckerniedrigung bei der freien Ausdehnung der Gase sind als empirische Daten für die Ableitung der Formel verwendet. Die allgemeine Gleichung wird auch angewandt zur Ableitung der Lösungsgesetze. Der Einfluſs des Mediums wird gleichfalls diskutiert. Es werden Beobachtungen über die elektromotorische Kraft von Ketten aus einem Metall und demselben Elektrolyten in zwei verschiedenen Lösungsmitteln mitgeteilt. (Proc. Am. Acad. of Arts and Science **35**. 3—38; Harvards College. Juli 1899; Sep. v. Vf.) Bodl.

P. Curie, Frau P. Curie und **G. Bémont**, *Über eine neue, stark Strahlen aussendende Substanz, welche in der Pechblende enthalten ist.* Auſser Polonium (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 175; C. **98**. II. 572) wurde in der Pechblende noch eine zweite radioaktive Substanz aufgefunden, welche Vff. *Radium* nennen. Das Radium wird durch H_2S, $(NH_4)_2S$ oder NH_3 nicht gefällt, das Sulfat ist unl. in W. u. SS., das Carbonat unl. in W., das in W. sll. Chlorid ist unl. in konz. HCl und A. Die Substanz giebt das Spektrum des Ba, enthält aber sicher ein neues Element, was sich aus der starken Radioaktivität und auch aus der spektralanalytischen Unters. von Demarçay (vgl. untenstehend) ergiebt. Bei der Bestimmung des Atomgewichtes wurden Resultate erhalten, welche vom Atomgewicht des Ba nur wenig abweichen. Obwohl also die neue Substanz noch sehr viel Ba enthält, zeigt sie eine so starke Radioaktivität. Das Radium muſs also eine ganz enorm groſse Fähigkeit, Strahlen auszusenden, besitzen. — Uran, Thor, Polonium und Radium machen die Luft zu

einem Leiter der Elektrizität und wirken auf empfindliche photographische Platten ein. In dieser Beziehung sind aber Radium und Polonium bedeutend wirksamer, als Uran und Thor. Auf photographische Platten wirken Radium und Polonium innerhalb $^1/_2$ Minute ein. Die von Radium u. Polonium ausgehenden Strahlen bewirken die Fluoreszenz von Bariumplatincyanür, während die Einw. von Uran und Thor unter denselben Bedingungen zu schwach ist, um Lichterscheinungen hervorrufen zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 1215—17. [26/12.* 1898.] Ecole municipale de Physique et Chim. industr.) Hesse.

Eug. Demarçay, *Über das Spektrum einer radioaktiven Substanz.* Das von Curie dargestellte radioaktive Ba (vgl. vorst. Ref.) zeigt bei der spektroskopischen Unters., eine Linie mit $\lambda = 3814{,}8$, woraus sich ergiebt, dafs in diesem Ba ein neues Element enthalten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 1218. [26/12.* 1898.].) Hesse.

Sklodowska Curie, *Über das Atomgewicht des Metalles, welches in dem strahlenaussendenden Bariumchlorid enthalten ist.* Die aus Uran enthaltenden Mineralien gewonnenen Ba-Salze unterscheiden sich von den gewöhnlichen Ba-Salzen nur durch ihre Radioaktivität. Durch passende Fraktionierungsmethoden kann man diese Eigenschaft verstärken. Diese Prodd. hat Demarçay spektroskopisch untersucht und in denselben ein neues Spektrum beobachtet, welches in den letzten untersuchten Proben dieselbe Intensität erreichte, wie das Ba-Spektrum hat. Verfasserin hat in den verschiedenen Fraktionierungsprodd. das Atomgewicht des betreffenden Metalles bestimmt und gefunden, dafs das Atomgewicht des stark Strahlen aussendenden Ba gröfser ist, als das des gewöhnlichen Ba, und dafs diese Differenz gröfser wird, je intensiver die Radioaktivität der betreffenden Fraktion wird. Man mufs daraus schliefsen, dafs das *Radium* ein höheres Atomgewicht als das Ba hat. Die Fraktionierung wurde in der Weise vorgenommen, dafs 2 kg radioaktives Chlorbarium, welche aus $^1/_2$ Tonne Uranmineral gewonnen worden waren, einer fraktionierten Krystallisation unterworfen wurden. In den weniger lösl. Anteilen wurde die Radioaktivität angereichert. Dann wurde das sehr aktive Chlorbarium noch fraktioniert mit A. gefällt. Hierdurch wurde eine weitere Anreicherung der Radioaktivität erzielt. Durch Einw. von H_2S wurden Spuren von Pb entfernt und dann mit 0,5 g Substanz das Atomgewicht des Ba ermittelt. Neben jeder Bestimmung des Atomgewichtes ging eine Prüfung der Radioaktivität nebenher, und gleichzeitig wurde zur Kontrolle eine Atomgewichtsbestimmung mit gewöhnlichem Ba vorgenommen. Vor der Fraktionierung war die Radioaktivität des aktiven Ba ca. 60-mal gröfser, als die des Urans. Um eine Differenz in den Atomgewichten zu erzielen (erhalten: $M = 145{,}8$), mufste so lange fraktioniert werden, bis die Aktivität mehrere tausendmal gröfser, als die des Urans war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 760—62. [13/11.* 1899.] Ecole municipale des Phys. et Chim. industr.) Hesse.

Eug. Demarçay, *Über das Spektrum des Radiums.* Vf. hat verschiedene von Curie dargestellte Proben Bariumchlorid (vgl. vorst. Ref.), welche wachsende Mengen *Radium* enthielten, spektroskopisch untersucht. Den früheren Unterss. des Vfs. (vgl. oben) entsprechend, zeigte sich die früher beobachtete Linie stärker, und aufserdem wurden einge neue Linien beobachtet. Eine der untersuchten Proben zeigte eine 17 000-mal stärkere Radioaktivität als Uran. In dem photographierten Spektrum dieser Probe (zwischen $\lambda = 5000$ und $\lambda = 3500$) trat das Spektrum des Ba sehr vollständig und deutlich, dasjenige der Elektroden u. einiger Verunreinigungen sehr schwach auf. Im folgenden sind die neuen Linien angegeben, welche beobachtet worden sind:

λ	Stärke	λ	Stärke
4826,3	10	4533,5	9
4726,9	5	4458,0	3
4699,8	3	4436,1	8
4692,1	7	4364,2	3
4683,0	14	4340,6	12
4627,4	4	3814,7	16
ca. 4727,4	4	3649,6	12
4600,3	3		

Unter diesen Linien befinden sich einige, welche ebenso stark wie die Bariumlinien sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 716—17. [6/11.* 1899.].) HESSE.

Richard Lorenz, *Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle.* Die Unterss. von V. CZEPINSKI über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbb. einiger Schwermetalle (Z. anorg. Ch. **19**. 208—82; C. **99**. I. 465) hat O. WEBER im Laboratorium des Vf.'s fortgesetzt, indem er die Beobachtungen des ersteren im gleichen Temperaturintervall, aber mit verfeinerter Beobachtungsmethodik wiederholte und auf ein höheres Temperaturintervall und zwar von 500 bis 1100° ausdehnte. Besonders machte sich beim Arbeiten mit höheren Temperaturen die Notwendigkeit einer scharfen Trennung der Elektrodenräume geltend. Untersucht wurden von O. H. WEBER die chemischen Systeme $PbCl_2$, $PbBr_2$, AgCl, AgBr, $CdCl_2$ u. $CdBr_2$. Die von CZEPINSKI bei höheren Temperaturen beobachteten Abweichungen in der Konstanz des Temperaturkoeffizienten dieser galvanischen Kombinationen konnte WEBER völlig als Depolarisationserscheinungen erklären. Die ebenfalls auf Veranlassung des Vf.'s von A. HELFENSTEIN an diesen Systemen ausgeführte Unters. des FARADAY'schen Gesetzes ergab, dafs nicht nur der diffundierende u. in dem Schmelzflufs gel. Halogenstrom, indem er an die Kathode gelangt, dort die Stromausbeute verringert, sondern auch, dafs überhaupt sämtliche elektrochemische Erscheinungen bei geschmolzenen Salzen in allerhöchstem Grade von der Dampfspannung der Metalle abhängen. Vf. bespricht im Zusammenhang die Resultate dieser drei Arbeiten, und zwar zerfällt die Abhandlung in folgende vier Abschnitte: 1. Freie Energie. — 2. Gesamtenergie. — 3. Extrapolation der E.M.K. auf gewöhnliche Temperatur. — 4. Ionenkonzentration. (Z. anorg. Ch. **22**. 241—55. 15/11. 99. [Juli 1899]. Zürich. Elektrochem. Lab. am eidgen. Polytechnikum.)
DÜSTERBEHN.

H. Danneel, *Chemisches Gleichgewicht und elektromotorische Kraft.* Wird bei der Verdrängung eines Metalls durch ein anderes Gleichgewicht erreicht, so ist das Verhältnis der Lösungstensionen der beiden Metalle gleich dem Verhältnis der Konzentrationen der beiden Metallionen. Zur Prüfung dieser Beziehung untersucht der Vf. das Gleichgewicht zwischen Silber und Wasserstoff in Jodwasserstoffsäure. Das Gleichgewicht tritt ein bei einer Konzentration der Wasserstoffionen, die wenig von derjenigen verschieden ist, welche sich aus der Löslicheit des Jodsilbers ergiebt. Das Gleichgewicht zwischen zwei Metallen ist von der Natur des Anions unabhängig. (Z. f. Elektrochemie **6**. 293—95. 23/11. 1899.) BODLÄNDER.

Stefan Meyer, *Magnetisierungszahlen anorganischer Verbindungen.* In gleicher Weise wie die Elemente (Monatshefte f. Chemie **20**. 369.; C. **99**. II. 740.) hat Vf. die Oxyde, Sulfide und Halogenverbb. von Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Di, Sa, Gd, Er, Yb, Ta, W, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th und U in Pulverform untersucht und stellt die gefundenen Magneti-

sierungszahlen in Tabellen zusammen. Im Anschluſs daran folgen noch einige nachträgliche Bestimmungen an Elementen, wie rotem P, gepulverten Krystallen von S, Krystallen von Si und Mg. Aus den gefundenen Zahlen ergeben sich folgende allgemeinere Schlüsse.

I. Qualitative Beziehungen. 1. Die Verb. aus zwei diamagnetischen Elementen ist immer diamagnetisch. Abweichungen von dieser Regel, wie bei einer Reihe von Kupferverbb. und von Zinnsulfid (Musivgold), sind offenbar durchweg auf Verunreinigung zurückzuführen; so beim Cu auf die Ggw. vom stark magnetischem Ni. — 2. Die Verb. von zwei paramagnetischen Komponenten ist in der Regel auch paramagnetisch. Bei schwach magnetischen Elementen kann jedoch auch hier Diamagnetismus entstehen. Darum kann man nur bedingungsweise von der Qualität einer Verb. auf die eines Elementes schlieſsen, und sind die Schlüsse von J. Königsberger (Wiedemann's Ann. **66**. 732; C. **99**. I. 6) für Li, Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba und Mg daher nicht ohne weiteres zulässig. — 3. Neben der Gruppe Cr, Mn, Fe, Co, Ni nimmt auch die Reihe La, Ce, Pr, Nd, Yb, Sa, Gd, Er in aufsteigender Folge an Stärke zu. In analogen Verbb. sind diese Elemente, vom Pr angefangen, ebenso stark oder sogar stärker magnetisch als die Elemente der Eisengruppe. So ist Er im Er_2O_3 etwa viermal so stark, als Fe im Fe_2O_3. Wäre Er als reines Metall in gleichem Maſse stärker magnetisch als Eisen, so würden sich aus Er Dynamomaschinen etc. bauen lassen, die sich bei gleicher Leistung auf etwa $^1/_6$ des Gewichtes derjenigen aus Eisen reduzieren würden. Das bisher untersuchte metallische Er war eine Legierung von verwandten Elementen und enthielt nach den spektroskopischen Unterss. von Exner und Haschek besonders Yttrium und Ytterbium. — 4. Von *Polonium* und *Radium* lagen dem Vf. Spuren in Form von Doppelsalzen, Polonium-Wismut-Nitrat und Radium-Barium-Carbonat, vor. Beide Elemente sind offenbar paramagnetisch.

II. Quantitative Beziehungen. 1. Der Molekularmagnetismus k der paramagnetischen Verbb. ist kleiner als die Summe der Atommagnetismen der Bestandteile. Auffallende Beispiele hierfür bieten die Oxyde der Gruppe Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni. Die diamagnetischen Substanzen scheinen sich dagegen additiv zu verhalten. — 2. Die Halogenverbb. zeigen ganz bestimmte Regelmäſsigkeiten, indem das k für Verbb. desselben Metalls mit steigendem Atomgewicht wächst. Die k der Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide verhalten sich wie 2 : 3 : 4 : 5. Bei gleichen Halogenverbb. verschiedener Metalle steigt mit dem Atomgewicht des Alkalimetalls auch die Magnetisierungszahl. — 3. Bei der nahezu erfüllten Additivität lassen sich annähernde Schlüsse für den Atommagnetismus besonders von F und Cl, dann von Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba und auch In, für welche Elemente keine direkten Angaben vorliegen, ziehen. — Aus einer Zusammenstellung der Magnetisierungszahlen der Oxyde auf ein Atom des Metalls reduziert, mit den Atommagnetismen der Elemente ergiebt sich: Oxydation scheint ganz allgemein das k des Elementes herabzudrücken, derart, daſs paramagnetische Metalle sogar diamagnetische Oxyde liefern können. Die frühere Folgerung (l. c), daſs Sc diamagnetisch sei, weil Sc_2O_3 einen negativen Wert ergab, ist daher unberechtigt. Die negativen Suszeptibilitätskoeffizienten von P, Zn, Cd, Hg, Pb werden trotz der positiven Natur des O noch stärker negativ. Je mehr Einheiten O auf eine Einheit des Metalls kommen, umsomehr nimmt der Wert von k ab, z. B. bezeichnet M das Metall, in der Reihe MO, $^1/_3 M_3O_4$, $^1/_2 M_2O_3$, MO_2 . . . ., von links nach rechts. Die Oxyde von La, Ce, Pr, Nd, Sa und Gd bilden eine regelmäſsig ansteigende Reihe, daraus läſst sich schlieſsen, daſs das Gadolinium sehr gut an die Stelle eines oder mehrerer Elemente der Triade unterhalb der Ru-, Rh-, Pd-Gruppe paſst.

III. Einfluſs des Krystallwassers. Die Magnetisierungszahlen einer Reihe von Salzen mit verschiedenem Wassergehalt wurde bestimmt, und dieselben in einer Tabelle zusammengestellt. Es zeigte sich, daſs das Krystallwasser den Diamagnetis-

mus um weniger als den vollen Betrag, der dem freien Wasser zukäme, erhöht, daſs mithin das Krystallwasser thatsächlich chemisch gebunden sei. Falls aber das Wasser wirklich in eine Verb. eintritt und Hydroxylgruppen bildet, ergiebt ein Vergleich von CaO, ZnO, TeO_2, BaO mit ihren Hydraten $Ca(OH)_2$ etc. eine gröſsere Differenz, als der Wirkung eines Wassermolekuls entspricht. Wahrscheinlich ist H im OH für ein Atom Wasserstoff stärker diamagnetisch, als in H_2O, und der Paramagnetismus von O im Oxyde durch die Bindung an H geschwächt.

IV. Abhängigkeit des *k* von der Feldstärke. Bestimmungen mit stark magnetischen Substanzen wie mit Cr_2O_3, MnO_2, $MnCl_2$, $FeSO_4 + 7\,H_2O$, Fe_2O_3, Co_2O_3, Co_3O_4, $CoCl_2$, NiO, Ni_2O_3, $Ce(NO_3)_3 + 2\,NH_4(NO_3)$, Pr_4O_7, Nd_2O_3, $Nd(NO_3)_3 + 2(NH_4)NO_3$, Er_2O_3, $Er(NO_3)_3 + 5\,H_2O$, Y_2O_3, Yb_2O_3, $Yb(NO_3)_3$ (?), Gd_2O_3, $Gd(NO_3)_3$ (?), $Sa(NO_3)_3$ (?), Be und B, ergaben, daſs die Magnetisierungszahlen im allgemeinen von der Feldstärke im Bereiche von rund 6000 bis 10000 [C-G-S.] völlig unabhängig sind. Nur Eisenoxyd zeigt mit wachsender Feldstärke eine entschiedene Abnahme von *k*, ähnlich scheint es bei den Kobaltoxyden sich zu verhalten. Fe_2O_3 war ferner die einzige von den untersuchten Verbb., die etwas remanent magnetisch war. Bei den Elementen Be und B scheint *k* auch mit der Intensität des Feldes abzunehmen.

V. Magnetisierungszahl und Atomvolum. Vf. hat in einer der Arbeit beigegebenen Tafel die Kurve der Atomvolume gezeichnet. Die stark magnetischen Elemente kommen dabei durchweg in den Minimis und den diesen vorangehenden Teilen der Kurve zu stehen mit einziger Ausnahme des Sauerstoffs, der sich aber auch in Verbb. wie ein diamagnetischer Körper verhält. Die Stellen groſsen Atomvolums entsprechen diamagnetischem Verhalten. Die Maxima bei den magnetischen Qualitäten scheinen aber gegenüber den Extremen der Atomvolumkurve ein wenig nach links verschoben zu sein. Nach den neuesten Unterss. von Exner und Haschek fallen die Maxima und Minima der Linienzahlen mit denjenigen des Magnetismus zusammen. Bei den Atomgewichten 75, 118, 207 zeigen sich Unregelmäſsigkeiten, sekundäre Minima der Kurve. Die an diesen Stellen befindlichen Elemente sind entweder schwach diamagnetisch oder ganz schwach paramagnetisch. In der Gruppe der seltenen Erden wächst der Paramagnetismus regelmäſsig bis zum Gadolinium, in bezug auf Er, Y und Yb ist wohl die Reinheit der benutzten Substanz zu bezweifeln. Mit sinkender Temperatur bei Verkleinerung des Atomvolums nimmt der Magnetismus zu. Vf. zieht weiterhin folgende Schlüsse: Das Atomgewicht von *Neodym* muſs gröſser sein als das von *Praseodym*, das von *Nickel* gröſser sein als das von *Kobalt*. *Gadolinium* paſst unter die Triade Ru, Rh, Pd. *Polonium* und *Radium* kämen, falls die untersuchten Verbb. rein waren, in einem Minimum des Atomvolums zu stehen, d. h. ihr Atomgewicht müſste zwischen 180 und 190 oder von 230 an aufwärts liegen. — Weitere Mitteilungen über das magnetische Verhalten von Legg. und Amalgamen sollen folgen. (Monatshefte f. Chemie **20**. 797—834. 30/11. [6/7.*] 1899. Physik. Univ.-Inst. Wien.) Roth.

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Erstarrungspunkte der Mischkrystalle zweier Stoffe.* Auf thermodynamischer Grundlage entwickelt der Vf. die Bedingungen für das Gleichgewicht zwischen Mischkrystallen und Schmelzfluſs bei allen Konzentrationen. Wenn die Schmelzen zu einer kontinuierlichen Reihe von Mischkrystallen derselben Art erstarren, lassen sich drei Typen unterscheiden. Liegen die Erstarrungspunkte aller Mischungen zwischen den Erstarrungspunkten der beiden Komponenten, so hat im Vergleich zu den Mischkrystallen die Schmelze einen gröſseren Gehalt an demjenigen Bestandteil, durch dessen Zusatz die Erstarrungstemperatur erniedrigt wird. Man kann den Satz für diesen Fall auch so formulieren, daſs die Mischkrystalle an dem Bestandteil vom höchsten F. stets reicher sind, als die Schmelze, womit sie im

Gleichgewicht stehen. Die Erstarrungspunkte aller Mischungen sind nur dann identisch wenn nicht nur die F. der beiden Komponenten gleich, sondern auch in übriger Hinsicht gröſstmögliche physikalische Gleichheit besteht, wie z. B. zwischen d- und l-Campheroxim. Wenn die kontinuierliche Erstarrungskurve ein Maximum aufweiſst, so erstarrt im Maximum die Schmelze homogen. Bei allen Temperaturen ist an der einen Seite des Maximumpunktes die Schmelze reicher an der einen, auf der anderen Seite reicher an der zweiten Komponente, als die koexistierenden Mischkrystalle. Wenn die Kurve ein Minimum aufweist, erstarrt im Minimumpunkte die Schmelze homogen. Rechts und links davon hat wie im zweiten Falle die Schmelze im Vergleich zu den Mischkrystallen einen gröſseren Gehalt an demjenigen Bestandteile, durch dessen Zusatz der F. erniedrigt wird.

Wenn die Mischkrystalle keine kontinuierliche, sondern eine unterbrochene Reihe bilden, sind zwei Typen zu unterscheiden. Es hat die Mischungsreihe im festen Zustande eine Lücke, und die Erstarrungskurve hat einen Umwandlungspunkt, oder es hat die Erstarrungskurve dabei einen eutektischen Punkt. Es wird ferner der Fall untersucht, daſs die Schmelzen zu zweierlei Krystallarten erstarren. In allen Fällen gilt die Regel, daſs die Schmelze im Vergleich mit den Mischkrystallen einen gröſseren Gehalt an demjenigen Bestandteil besitzt, durch dessen Zusatz die Erstarrungstemperatur erniedrigt wird (Z. phys. Chem. **30**. 385—412; Amsterdam 1/12. 1899.) Bodländer.

H. W. Backhuis Roozeboom, *Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen.* In analoger Weise wie für die Erstarrungspunkte wird auch für die Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen eine Systematik und eine theoretische Ableitung der möglichen Typen auf Grund der Thermodynamik gegeben. Es lassen sich hier drei Hauptklassen unterscheiden, je nachdem die Schmelzen zuerst zu einer kontinuierlichen oder zu einer diskontinuierlichen Reihe von Mischkrystallen, oder daſs sie zu zweierlei Krystallarten erstarren. Spezialfälle sind, daſs die Mischkrystalle in beiden Modifikationen eine kontinuierliche oder in einer, oder in beiden, eine diskontinuierliche Reihe bilden. (Z. physik. Ch. **30**. 413—29; Amsterdam 1/12. 1899.) Bodländer.

C. van Eyk, *Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Kaliumnitrat und Thalliumnitrat.* Schmelzen von Kaliumnitrat u. Thalliumnitrat geben eine diskontinuierliche Mischungsreihe. Zwischen 339°, dem F. des Kaliumnitrats u. 182° dem F. des Thalliumnitrats liegen die FF. von Gemischen mit 0—20 Molekülprozenten KNO_3. Bei 182° liegt ein entektischer Punkt, bei welchem die Schmelze 31% KNO_3 enthält, während der Bodenkörper ein Konglomerat von rhomboedrischen Mischkrystallen mit 20 und solchen mit 50% KNO_3 bildet. Zwischen 182 u. 206° liegen die FF. der Mischungen mit 50 bis 100% $TlNO_3$. Auſser beim eutektischen Punkt erstarren die Schmelzen inhomogen, und der Erstarrungspunkt fällt vom Beginn der ersten Krystallausscheidung bis zum Schluſs der Krystallisation. Dabei gelangte nur zwischen 22,4 und 39,4% KNO_3 der eutektische Punkt 182° als Endpunkt der Krystallisation zur Beobachtung. Die Änderung der Zus. der Schmelze beim Erstarren wurde durch Analyse ermittelt. Sie steht im Einklang mit den von Roozeboom (vorstehende Referate) abgeleiteten Regeln.

Sowohl das Kaliumnitrat als das Thalliumnitrat u. ihre isomorphe Mischungen erstarren rhomboedrisch. Alle Arten von Krystallen aber erleiden bei der Abkühlung eine Umwandlung in die rhombische Modifikation. Der Umwandlungspunkt des Thalliumnitrats, 144°, wird durch die Vermischung mit steigendenden Mengen Kaliumnitrat bis auf 133° erniedrigt. Der Umwandlungspunkt des Kaliumnitrats wird von 129° je nach der Menge des beigemischten Thalliumnitrats bis auf 108,5° erniedrigt. Diese Umwandlungen finden über ein gewisses Temperaturintervall statt. Bei der

Abkühlung auf 133° gehen die Konglomerate der beiden Arten rhomboedrischer Mischkrystalle über in ein Gemisch rhombischer und rhomboedrischer Krystalle; bei 108,5° verwandelt sich dieses Gemisch in ein Konglomerat rhombischer Mischkrystalle. (Z. physik. Ch. **30**. 430—59. Amsterdam 1/12. 1899.) Bodländer.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte im System: Wasser, Phenol und Anilin*. II. (Vergl. Z. physik. Ch. **29**. 577; C. **99**. II. 626.) In diesem ternären System treten besondere Komplikationen dadurch auf, dafs nicht nur zwei flüssige Phasen daran teilnehmen können, sondern vier feste Phasen, nämlich aufser Eis, festem Phenol und festem Anilin auch die Verb. $C_6H_5OH \cdot C_6H_5NH_2$. Es werden die hierbei auftretenden Gleichgewichte experimentell und theoretisch behandelt. (Z. physik. Ch. **30**. 460—80. Leiden. 1/12. 1899.) Bodländer.

Garnett Ryland, *Ein Beitrag zum Studium der flüssigen Gemische von konstantem Siedepunkt*. Vf. fand, dafs, wenn man ein Gemisch von Methylalkoh. u. Bzl. der fraktionierten Destillation unterwirft, ein grofser Teil der Fl. wie eine homogene Fl. bei 57—58° überging und durch mehrmaliges Fraktionieren nicht getrennt werden konnte. Die nähere Prüfung zeigte, dafs, wenn man ein Gemisch von 38,1% A. u. 61,9% Bzl. (etwa $3CH_4O$, $2C_6H_6$) herstellt, dieses bis auf den letzten Tropfen bei 57—57,5° siedet. In der vorliegenden Arbeit bringt Vf. zunächst eine Zusammenstellung der bisher bekannten Fälle dieser Art und untersucht dann zahlreiche Gemische in dieser Hinsicht. Von 80 untersuchten Mischungen gaben 45 konstant übergehende Gemische, deren Kpp. bei oder unter dem Kp. der niedriger siedenden der beiden Fll. lag. Im ganzen ergaben die Verss., dafs dies Phänomen keineswegs selten ist. Der Wechsel in der Zus. der konstant siedenden Destillate je nach Druck und Temperatur zeigen, dafs keine wahren chemischen Verbb. vorliegen und dafs die oben angeführte Annäherung an eine bestimmte Formel als Zufall angesehen werden mufs. Die Bestandteile des konstant siedenden Destillats stehen im Verhältnis der Prodd. ihrer Dampfdichten und Dampftensionen bei der betreffenden Temperatur. (Amer. Chem. J. **22**. 384—96. Nov. 1899.) Posner.

Organische Chemie.

N. S. Kurnakow, *Über Äthylendiaminverbindungen des Nickels und des Palladiums*. — 1. *Verhalten von Nickelchlorid zu Äthylendiamin*. Bei successivem Zufügen von Äthylendiamin zu wss. $NiCl_2$-Lsgg. beobachtet man ein „Ansteigen" des Absorptionsspektrums (Vf., Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 706; C. **98**. I. 1159). Die grüne Lsg. geht in Blau, zuletzt in Violettrot über. Diese zwei Lsgg. enthalten verschiedene komplexe Salze des Typus $NiCl_2 \cdot nEn \cdot mH_2O$ (En = Äthylendiamin). Aus der violetten Lsg. werden beim Verdunsten grofse, rhomboidale, violette Platten von der Zus. $NiCl_2 \cdot 3En \cdot 2H_2O$ erhalten, welche luftbeständig sind und sich aus h. W. unzers. umkrystallisieren lassen. Aus der Lsg. entstehen durch Zusatz von K_2PtCl_4 blafsrosa gefärbte mkr. Nadeln von $(NiCl_2 \cdot 3En)PtCl_2$. — H_2PtCl_6 giebt, selbst in verdünnten Lsgg., einen an $Fe(OH)_3$ erinnernden, aus mkr. kleinen Nädelchen bestehenden Nd. — $Na_2S_2O_3$ giebt einen violetten Nd. von $NiS_2O_3 \cdot 3En$ (Roerdam, Oversigt kg. Danske Vidersk. Selskabs Förh. **1888**. 77; C. **89**. I. 536). — J in KJ scheidet einen roten Polyjodidnd. ab. — A. scheidet obiges violette Salz aus. Die blaue Lsg., welche auch aus der violetten durch $NiCl_2$-Zusatz entsteht, giebt bei Krystallisationsverss. eine blaue, amorphe M., in welcher sich manchmal $NiCl_2 \cdot 6H_2O$-Krystalle finden. Das Verhalten dieser Lsg. zu Reagenzien läfst nichtsdesoweniger auf eine ll. Hydratform von $NiCl_2 \cdot 2En$ schliefsen. Durch K_2PtCl_4 entsteht $(NiCl_2 \cdot 2En)PtCl_2$, gut ausgebildete, sechsseitige, orangerote Prismen. — Na_2PtCl_6 giebt

kleine, quadratische, orangerote Tafeln von ($NiCl_2 \cdot 2En)PtCl_4$, welche swl. in W. sind. — A. u. $Na_2S_2O_3$ geben keine Ndd.; J in KJ scheidet ein stahlgraues Polyjodid ab. Mineralss. und $(NH_4)_2S$ zers. beide Lsgg. Beide Lsgg. verändern beim Verdünnen mit H_2O ihre Farbe nicht, es entstehen nur wenig grüne Nickelionen. Die Rk. verläuft mithin einseitig:

$$NiCl_2 \cdot n En + m H_2O \longleftarrow NiCl_2 \cdot m H_2O + n En.$$

2. Mit **N. J. Gwosdarew**. *Über Äthylendiaminverbindungen des Palladiums.* Die Unterss. IOERGENSEN's (J. pr. Chem. [2] **39.** 1; **41.** 435; C. **89.** I. 214; **90.** I. 1052) über $PtCl_2 \cdot 2En$ ließen es interessant erscheinen, die Einw. von HCl auf $PdCl_2 \cdot 2En$ zu studieren. Wird Äthylendiamin zu K_2PdCl_4 gefügt, so entsteht anfangs ein rosafarbener Nd. von (?) $(PdCl_2 \cdot 2En)(PdCl_2)$, welcher sich im Überschuß von Äthylendiamin löst. Diese gelbliche Fl. scheidet beim Verdunsten farblose, prismatische Krystalle von $PdCl_2 \cdot 2En$ aus. Verd. HCl spaltet leicht Äthylendiamin ab unter B. der swl. Verb. $PdCl_2 \cdot En$, feine, gelbliche Nadeln, welche sich in 1000 Tln. W. von 17° lösen. Diese Verb. giebt mit wss. Thioharnstoff $PdCl_2 \cdot 4CSN_2H_4$. Diese Rk., welche in der Pt-Reihe für die α-Isomeren charakteristisch ist (cf. KURNAKOW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25.** 585; C. **94.** I. 460), tritt also hier bei einer, der Entstehung nach, offenbar symmetrischen β-Verb. ein. — Konz. HCl löst $PdCl_2 \cdot En$ leicht in der Hitze. Beim Erkalten oder Verdunsten entstehen große, rotbraune, violett schimmernde Platten vom *Chloropalladit des Äthylendiammoniums*, $PdCl_4(C_2H_4 \cdot N_2H_6)$. Die Verb. ist ll. in W. und zerfällt allmählich, beim Kochen schnell, unter B. von $PdCl_2 \cdot En$. Die Ggw. von HCl verhindert diesen Zerfall, und $PdCl_2(En \cdot 2HCl)$ kann aus HaCl krystallisiert werden. Es tritt also im obigen Falle die bei Pyridin, Anilin etc. beobachtete ANDERSON'sche Rk. auf. Je nach Temperatur und Konzentration der HCl verläuft die Rk. in zwei Richtungen:

$$PdCl_2 \cdot (En \cdot 2HCl) \rightleftarrows PdCl_2 \cdot En + 2HCl.$$

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31.** 688—91. 26/11. [16/9.] 1899. St. Petersburg. Chem. Lab. des Berg-Inst.) DAUGE.

Henri Moissan, *Einwirkung von Acetylen auf Metallammoniumverbindungen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 911—17. 20/11. 1899. — C. **99.** I. 174.) HESSE.

W. Tischtschenko, *Über die Einwirkung von amalgamiertem Aluminium auf Alkohole. Aluminiumalkoholate, ihre Eigenschaften und Reaktionen.* Verfasser bespricht die erhöhte Reaktionsfähigkeit des amalgamierten Aluminiums gegenüber dem einfachen und stellt die einschlägige Litteratur zusammen. Nach D. KONOWALOW (Pharm. Z. f. Rußland **35.** 328; C. **96.** II. 338) reagiert Aluminiumamalgam nicht mit einem wenig W. enthaltenen A., nach F. WISLICENUS und L. KAUFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** 1323; C. **95** II. 151) entfernt die Legierung die letzten Spuren W. aus A. Weder die eine noch die andere Beobachtung ist korrekt. Wasserfreier Äthylalkohol reagiert mit amalgamierten Aluminiumblättchen, die nach WISLICENUS und KAUFMANN mit HCl und NaOH gereinigt in eine $^1/_2$%ige Sublimatlsg gesteckt und hierauf wieder mit NaOH, $HgCl_2$, W., 95%igem und absolutem A. behandelt waren, schon in der Kälte unter Wasserstoffentwickelung. Auf dem Wasserbade am Rückflußkühler ist die Rk. bei nicht zu großen MM. nach 2 Tagen beendet. Dabei bildet sich *Aluminiumäthylat*, $Al(C_2H_5O)_3$, in Form einer pulverigen M., welche sich in Übereinstimmung mit GLADSTONE und TRIBE (J. Chem. Soc. London **39**, 1; C. **81.** 178), die die Verb. auf anderem Wege gewannen, aus einer Retorte im Vakuum destillieren läßt. Kp_{14}. 205°. — Wasserfreier Methyla. reagiert mit Aluminiumamalgam noch leichter als Äthylalkohol. Die Rk. ist auf dem Wasserbad in 24 Stunden

beendet. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen A. im Wasserstoffstrom restiert ein leichtes, graues Pulver, *Aluminiummethylat*, $Al(CH_3O)_3$, welches sich im Vakuum nicht destillieren läfst, sondern dabei vollständig zerfällt, indem mit leuchtender Flamme brennende Gase entweichen — *Aluminiumpropylat*, $Al(C_3H_7O)_3$, wurde in analoger Weise gewonnen und konnte durch Destillation im Vakuum gereinigt werden. Kp_{14}. 248°. — Isobutylalkohol wirkt in der Kälte nur langsam ein; nach einigen Monaten bilden sich auf den Aluminiumblättchen grofse Krystalle des *Aluminiumisobutylats*; beim Erhitzen geht die Rk. rasch von statten. Dabei entsteht die Verb. in Form einer grauen M., die sich im Vakuum ohne Zerfall destillieren läfst. Kp_{17}. 249—254°. Die Verb. ist in Isobutylalkohol, Ä. und Bzl. ll. — *Das Aluminiumnormalbutylat* wurde durch Erhitzen des A. mit Alumiumamalgam am Rückflufskühler erhalten und ist in seinem A. ll. Die Verb. hat einen Kp_{10}. 284,5°. Die destillierte M. hat eine deutlich krystallinische Struktur, wie das Isobutylat; sie ist in Ä., Bzl., Toluol l. — Mit Isoamylalkohol reagiert Aluminiumamalgam erst beim Erhitzen auf dem Asbestteller, wobei die Rk. rasch und glatt von statten geht. Die erhaltene M. kann, nach Entfernung des überschüssigen A., bei 10 mm durch Dest. gereinigt werden. Kp_4. 280—281°. Bei höherem Druck destilliert, zerfällt die Verb. leicht unter Amylenbildung. Das *Aluminiumisoamylat* ist in Bzl., Ä., Toluol und h. Isoamylalkohole l. Vf. betont, dafs seine Methode der Darst. der Aluminiumalkoholate grofse Vorzüge vor derjenigen von Hillger (Amer. Chem. J. **18**, 621; **19**. 37 u. 597; C. **96**. II. 468; **97**. I. 318; **97**. II. 409) besitzt.

Gladstone und Tribe konnten das *Aluminiumisopropylat* nach ihrer Methode nicht gewinnen. Mit Aluminiumamalgam hingegen reagiert sorgfältig entwässerter u. gereinigter Isopropylalkohol leicht unter B. der genannten Verb. Sie ist im Vakuum destillierbar; Kp_6. $133—137_6$. $Kp_{15,5}$. 153—155°. Sie ist dem Propylat und Äthylat sehr ähnlich und in Isopropylalkohol u. Bzl. ll. Aus letzterem krystallisiert sie in grofsen Krystallen des quadratischen Systems (Semjatschenski). Sekundärer Butylalkohol reagiert nur mit Alumniumamalgam, falls die Alumniumstäbchen mit einem Ende in Hg stehen. Erhitzen bis 100° beschleunigt die Rk. Das gebildete *Aluminiumsekundärbutylat* kann durch Destillation im Vakuum gereinigt werden und hat einen Kp_9. 180—181,5°; es bleibt auch nach monatelangem Stehen flüssig. Sekundärer Amylalkohol giebt ein *Aluminiumamylat*, $Al(C_5H_{11}O)_3A$, das einen Kp_8. 210—212° hat; die Verb. erstarrt selbst bei längeren Stehen bei —20° nicht.

Von tertiären AA. wurden das Trimethylcarbinol und das Dimethyläthylcarbinol benutzt. Die Herstellung der Aluminiumverbb. war hier noch schwieriger, als bei den sekundären AA. Die erstere Verb. reagiert mit amalgamiertem Al bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller bei 70°. Eine Reinigung der Verb. durch Dest. ist nicht möglich, da das gebildete *Alkoholat des Trimethylcarbinols* schon bei schwachem Erhitzen zerfällt. Es gelang jedoch durch Umkrystallisieren aus Bzl.; die Verb. rein zu erhalten. Die schönen triklinen Krystalle (Semjatschenski) zerfallen leicht an der Luft. — Das *Alkoholat des Dimethyläthylcarbinols* wurde am besten erhalten, indem man Aluminiumamalgam mit dem A. einen Sommer über in der Sonne stehen liefs. Die Verb. ist in Bzl. und Toluol ll. u. läfst sich aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisieren. — Die Alkoholatbildung geht auch mit wss. AA. vor sich, wenn die amalgamierten Aluminiumstäbchen zum Teil in Hg tauchen, so dafs nur die obere Hälfte mit den AA. in Berührung kommt.

Vf. mifst ferner die Reaktionsgeschwindigkeit der AA. mit amalgamiertem Aluminium, indem er die Mengen des unter gleichen Bedingungen entwickelten Wasserstoffgases ermittelt. Die Geschwindigkeit sinkt mit der Vergröfserung des Atomgewichts der Alkohole.

Das *Acetessigesterderivat*, $Al[(CH_3CO)\cdot CH(COOC_2H_5)]_3$, welches von Conrad (Liebig's Ann. **188**. 273; C. **77**. 659) durch Einw. von Kaliumaluminat auf Acet-

essigester erhalten wurde, wird leicht aus dem Ester, amalgamiertem Aluminium und Hg dargestellt. Nach zwei Monaten wurden die gewonnenen Krystalle filtriert und aus Bzl. umkrystallisiert. F. der Verb. 80°; Kp_8. 194—194,5°; sie ist in Bzl., CS_2 und Ä. ll. — Mit Malonester geht die Rk. noch leichter von statten, besonders beim Erwärmen. Hierbei finden aber Nebenrkk. statt, und das entweichende Gas brennt mit leuchtender Flamme. Es konnten CO_2, ungesättigte, gesättigte KW-stoffe, Essigester u. Äthylalkohol aufser den normalen Reaktionsprodd. nachgewiesen werden.

Die *Malonesterverbindung*, $Al[CH(COOC_2H_5)_2]_3$, kann leicht aus Bzl. umkrystallisiert werden; es resultieren dabei lange, glänzende Nadeln vom F. 94—95°.

In einem besonderen Kapitel giebt Vf. die physikalischen Konstanten der von ihm untersuchten Alkoholate. Dieselben sind mit wenigen Ausnahmen feste, krystallinische Körper.

Das Äthylat: F. 134—135°; Kp_{14}. 205°; Kp_{10}. 199°; D^{20}_0. 1,1423; D^0_0. 1,1545.

Das Propylat: F. 106—107° (Anfang 102°); Kp_{14}. 248°; Kp_{10}. 242°$_0$; D^{20}. 1,0578; D^0_0. 1,0650.

Das Normalbutylat: F. 101,5—102° (Anfang 98°); Kp_{14}. 290,5°; Kp_{10}. 284,5°; D^{20}_0. 1,0251.

Das Isopropylat: F. 118—118,5°; Kp_8. 140,5°; D^{20}_0. 1,0346; D^0_0. 1,0533; n bei 23° = 1,43208.

Das Isobutylat: F. 212—214°; Kp_4. 239°; D^{20}_0. 0,9555; D^0_0. 0,9695 (Pykn.); D^{20}_0. 0,9671 (flüssig); n bei 23° = 1,44428.

Das Tertiärbutylat: F. 206—207°; D^{20}_0. 0,9985.

Das Isoamylat: F. 225—230°; Kp_4. 282°; D^{20}_0. 1,0021; D^0_0. 1,0117.

Das Tertiäramylat: F. 199—200°.

Die Konstanten sind mit den nötigen Korrekturen versehen. — Für das Isobutylat u. Isoamylat wurden die Molekulargewichte nach der Gefrierpunktsmethode in Bzl. bestimmt. Es ergab sich, dafs jedes Molekül bei ca. 8° nur 1 Atom Aluminium enthält, dafs also das Aluminium dreiwertig ist.

W. wirkt auf die Aluminiumalkoholate, ob es im Überschufs oder in zur Zers. unzureichender Menge genommen wird, nach folgender Gleichung ein:

$$Al(OR)_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3R \cdot OH.$$

Vf. untersucht hierauf die Einw. von AA. auf die Aluminiumalkoholate, speziell von Methylalkohol auf Aluminiumäthylat u. Aluminiumisobutylat, von Äthylalkohol auf Aluminiumpropylat u. Isobutylat, von Propylalkohol auf Aluminiumisopropylat und von Sekundärbutylalkohol auf das Aluminat des Trimethylcarbinols; er kommt zu folgendem Schlufs: Bei Erwärmung von Alkoholaten primärer AA. mit anderen primären AA. verdrängen die AA. mit kleinerem Atomgewicht leichter diejenigen mit gröfserem Atomgewicht, als umgekehrt. Bei gleichem Atomgewicht verdrängen die primären AA. die sekundären und letztere wiederum die tertiären. Diese Rk. der doppelten Umsetzung kann zur Darst. solcher Alkoholate des Aluminiums, welche sich auf anderem Wege nicht oder wenigstens nicht in reinem Zustande gewinnen lassen, dienen. Als Ausgangsmaterial scheinen besonders die Aluminate des Trimethylcarbinols und des Isopropylalkohols geeignet zu sein. Auf diese Weise wurde das *Aluminiumallylat* aus dem Aluminat des Trimethylcarbinols durch wiederholtes Behandeln mit Allylalkohol in Benzollsg. erhalten. Die Verb. stellt ein weifses Pulver vom F. 140—150° dar; D^{20}. 1,1861. — Bei der Einw. von Äthylenglykol u. Propylenglykol auf Aluminiumpropylat erhielt Vf. nicht Prodd. bestimmter Zus., obwohl der Eintritt einer Rk. zu konstatieren war. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 694—770. 26/11. 1899. St. Petersburg. Univ.-Lab.) Lutz.

Georges Léser, *Cyklische Isomerisation des Methyloktandienonols.* Das Kondensationsprod. von Methylheptenon mit Äthylformiat (vergl. C. r. l'Acad. des sciences

128. 108. 371; C. **99.** I. 418. 682) kann als Methyloktenonal, $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO$, · oder als der isomere ungesättigte Ketoalkohol, Methyloktadienonol, $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CHOH$, betrachtet werden. Kocht man aber das Prod. mit Essigsäureanhydrid, so entsteht nicht, wie man bei Annahme der ersten Formel voraussetzen mufste, ein Diacetat, sondern ein *Monoacetat*, $C_{11}H_{16}O_3$, Kp_{12}. 138°. Man mufs also für das Kondensationsprod. die Formel des sekundären Alkohols annehmen. Mit dieser Annahme sind auch die folgenden Rkk. in Übereinstimmung. Schüttelt man 60 g Methyloktadienonol mit 300 g 80%iger H_2SO_4 bis zur Lsg., erhitzt die schwach braun gefärbte Lsg. einige Minuten auf dem Wasserbade, so verschwindet der angenehme Citronengeruch und macht einem anderen Geruch Platz. Es ist ein isomeres Produkt des *Oxy-2.8-methyl-2-okten-7-on-6*, $\underbrace{(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH}_{O}$, entstanden, F. ÷2,5°, Kp_{17}. 115—117°, Kp. 225—227°, D^4_{18}. 1,0183, n_D = 1,4942, unl. in Alkalien, giebt nicht mehr die charakteristische Eisenchloridrk., ist beständig gegen Chromsäuremischung, entfärbt $KMnO_4$ sofort, desgleichen eine Lsg. von Br in Chlf. — Das *Oxyketonoxim*, $C_9H_{15}NO_2$, krystallisiert in farblosen Nadeln, F. 90—91°, Kp_{18}. 150—151°. — *Acetat des Oxyketonoxims*, $C_9H_{14}NO_2(CH_3CO)$, Kp_{20}. 158—160°. — Bei der Oxydation des Oxyketons mit $KMnO_4$ wird das Anhydrid der Oxyisocaprons., $\underbrace{(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO}_{O}$, F. 206° (vergl. BREDT, LIEBIG's Ann. **208** 55), erhalten, wodurch die oben angenommene Konstitutionsformel des Oxyketons bestätigt wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 969—73. 20/11. 1899. Lyon. Fakultät d. Wiss.) HESSE.

Henri Imbert und **G. Belugou**, *Schnelligkeit und Grenze der Esterifizierung der Phosphorsäure durch Glycerin.* Bei der Einw. einer mehr oder weniger wasserhaltigen Phosphors. auf Glycerin bei verschiedenen Temperaturen hängt die Ausbeute an Glycerinphosphors. nicht nur von dem Wassergehalt der S. und der Temperatur, sondern auch von der Zeitdauer der Einw. wesentlich ab. Das Verf. von PRUNIER und PORTES: sechstägiges Erhitzen eines Gemenges von sirupöser Phosphors. mit Glycerin auf 110°, giebt daher eine sehr gute Ausbeute; einerseits, weil bei dieser Temperatur das Gemenge entwässert wird, andererseits, weil man hierbei nach Erreichung eines Minimums der Esterifizierung schliefslich zum Maximum des Esterifizierungskoeffizienten gelangt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 935—39. 20/11. 1899.) HESSE.

Berthelot, *Bemerkung zu den Untersuchungen über die Diamine.* Vf. korrigiert einen unklaren Ausdruck in seiner früheren Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 687; C. **99**. II. 1102), um irrtümliche Auffassungen zu verhindern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 743—44. [13/11.* 1899.) HESSE.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften einer organischen Ammoniumverbindung. Das Lithiummonomethylammonium.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 917—21. 20/11. 1899. — C. **99**. I. 420.) HESSE.

Erich von Hornbostel und **Eduard O. Siebner**, *Über Kondensation von Glyoxal mit Isobutyraldehyd.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Kondensation der alkoh. Lsgg. von 2 Mol. Isobutyraldehyd und 1 Mol. Glyoxal mittels konz. wss. Pottaschelsg. erhielten Vff. bei darauffolgender Dest. zwei Fraktionen, Kp_{21}. 110° und Kp_{21}. 139°, F. 54°, von der Zus. $C_{10}H_{18}O_4$. Das Molekulargewicht der niedrigsiedenden Fraktion wurde zu 202, das der höhersiedenden zu 404 und nach längerem Erhitzen ebenfalls zu 202 gefunden. Bei der Reduktion des Prod. $C_{10}H_{18}O_4$, sowie bei der Kondensation von Isobutyraldehyd und Glyoxal mit alkoh. KOH entsteht ein farbloser *Körper* der Zus. $C_{10}H_{19}O_4$, F. 123—124°, Kp_{16}. 184°. Bei der Oxydation

von $C_{10}H_{18}O_4$ in neutraler wss. Lsg. mittels einer wss. Lsg. von Kaliumpermanganat bildet sich *Dimethylmalonsäure* neben geringen Mengen eines Ketons, Diisopropylketons (?). Der *Körper* $C_{10}H_{18}O_4$ reagiert weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin, reduziert, weit energischer als sein Reduktionsprod., ammoniakalische Silberlsg. Brom wurde von keinem der beiden Prodd. addiert. (Monatshefte f. Chemie **20**. 835—36. 30/11. [13/7.*] 1899. Lab. des Prof. LIEBEN Univ. Wien.) ROTH.

Ad. Lucas, *Über Nitroaceton*. Die Reindarst. des *Nitroacetons*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$, aus Jodaceton und Silbernitrit in Ä. (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 604; C. **99**. I. 870) gelingt leicht, wenn man nur die späteren äth. Auszüge des Reaktionsprod. verarbeitet (die ersten hinterlassen ein grünlich-gelbes Öl, das sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Verpuffung oder Verkohlung zers. und mit NH_3 ein krümeliges unreines Salz giebt). Das Nitroaceton scheidet sich aus Bzl. in Nadeln, aus Ä. in Tafeln ab, deren Analyse und Molekulargewichtsbestimmung auf die Formel $C_3H_5NO_3$ gut stimmende Werte gaben. Die in W. zl., in A. und Ä. zll., in Bzl. sll. Substanz schm. bei 49° ohne Zers., sublimierte bei 100° zum Teil unverändert und erwies sich nach der Leitfähigkeitsbestimmung als eine reichlich halb so starke S. wie Essigs. — Von dem in der wss. Lsg. anzunehmenden Isonitroaceton leitet sich auch das NH_4-Salz, $CH_3\cdot CO\cdot CH:NO\cdot ONH_4$, ab, welches leicht NH_3 verliert. — Das Nitroaceton gab mit Hydroxylamin oder α-Benzylhydroxylamin kein Oxim, mit Phenylhydrazin dagegen ein öliges Hydrazon, $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NO_2$; da seine chemische Natur ferner durch Reduktion zum *Amidoaceton*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$ (GABRIEL, PINKUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2200; C. **93**. II. 798), sicher festgestellt wurde, so bleibt es zur Zeit noch unaufgeklärt, welche Konstitution der von HENRY und DE BATTICE (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **36**. 147; Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 865; C. **98**. II. 887. **99**. I. 1020) für Nitroaceton angesehene Körper — den der Vf. übrigens nicht erhalten konnte — besitzt. — In einer Anm. zu dieser Abhandlung wendet sich A. HANTZSCH gegen HENRY, welcher noch neuerdings für die *Salze der Nitroparaffine* die Formeln $R\cdot CHNa\cdot NO_2$ gebraucht hat, obwohl derartige Substanzen „einwandfrei als Isonitrosalze, $R\cdot CH:NO\cdot ONa$, erwiesen worden sind". (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3179—82. 27/11. [13/11.] 1899. Chem. Inst. d. Univ. Würzburg.) STELZNER.

Edwin De Barr, *Die Einwirkung von Wasser auf gewisse α-, β- und γ-halogensubstituierte Fettsäuren*. Vf. bestimmt die Geschwindigkeit der Einw. des W's. auf die genannten Verbb., um den Einflufs der Entfernung des Halogens von der Carboxylgruppe, sowie bei den γ-SS., den Einflufs der Tendenz zur Laktonb. bei der entstehenden Oxys. festzustellen. Es wurden untersucht Mono-, Di- u. Trichloressigs., α- und β-Chlorpropions., α-Brompropions., α-Brombutters., sowie α-, β- und γ-Chlorbutters. Für einige dieser SS. werden zunächst neue Darst.-Methoden und Daten gegeben. *β-Chlorpropionsäure*. β-Jodpropions. wird in der zehnfachen Menge W. gelöst und langsam Chlor eingeleitet, bis die theoretische Gewichtszunahme erreicht ist. Die filtrierte Lsg. wird mit SO_2 entfärbt und ausgeäthert. Ganz reine S. (aus Lg.) hat den F. 61°, Kp. 204°. *β-Chlorbuttersäure*. Die äther. Lsg. von Crotons. wird bei 0° u. Chlorwasserstoff gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen, F. 16—16,5°, Kp_{22}. 116°. *γ-Chlorbuttersäure*. Trimethylenmonocarbons. in äth. Lsg. wird bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt und 48 Stunden stehen gelassen, Kp_{22}. 196°, F. 12°.

Für die eigentliche Unters. wurde zunächst festgestellt, bei welcher Temperatur die Einw. des W. beginnt. Bei Anwendung von 1 Mol. W. zeigt sich bei Chloressigs., α-Chlorpropions. und α-Brombutters. unter 110° keine Einwirkung. Bei Di- und Trichloressigs. findet die Einw. erst bei 150° statt. Die Resultate sind in der Arbeit in Tabellen und Kurven zusammengestellt. Bei 150° wurden folgende Werte erhalten:

	Umwandlung in Prozenten nach		Ende der Reaktion nach Stunden	Umwandlung in Prozenten
	$^1/_2$ Stunde	1 Stunbe		
Monochloressigsäure . . .	4,06	8,59	30	47,11
Dichloressigsäure	5,32	7,93	5	17,76
Trichloressigsäure	42,38	79,92	8	100,00
α-Chlorpropionsäure . . .	4,42	6,22	3	11,41
α-Brompropionsäure . . .	2,93	5,31	2	7,06
α-Brombuttersäure . . .	3,77	5,80	3	9,25
α-Chlorbuttersäure . . .	5,80	6,50	3	7,50
β-Chlorpropionsäure . . .	41,50	41,50	4	50,49
β Chlorbuttersäure	29,97	35,70	3	37,38
γ-Chlorbuttersäure	100,00	100,00	$^1/_{12}$	100,00

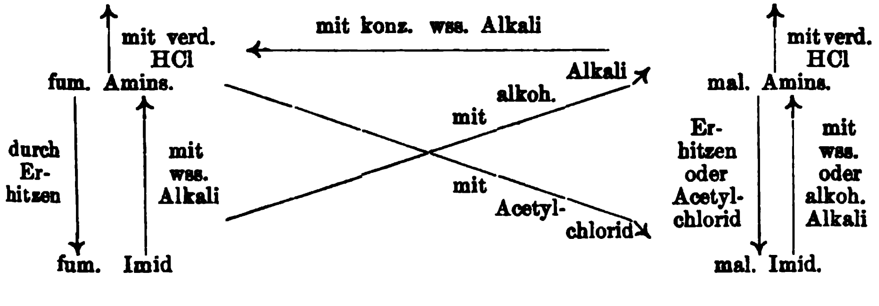
Bei den α- und β-SS. zeigte sich, daſs der Betrag der umgewandelten S. um so geringer wird, je gröſser die Anzahl der Kohlenstoffatome ist. Die Umwandlung findet um so schneller statt, je weiter das Halogen von der Carboxylgruppe entfernt ist. (Amer. Chem. J. **22**. 333—50. Nov. 1899. Michigan. Lab. of General Chemistry.) Posner.

K. Auwers, *Über Aminsäuren und Imide aliphatischer Dicarbonsäuren.* In Fortsetzung seiner früheren Unterss. über die zur Charakterisierung u. Identifizierung aliphatischer Dicarbonss. vielfach benutzten Aminss. und Imide (Liebig's Ann. **285**. 226; **292**. 194; **298**. 154; C. **95**. II. 19; **96**. II. 582; **98**. I. 198) hat Vf. die Bedingungen zu ermitteln gesucht, welche einzuhalten sind, wenn stereoisomere Dicarbonss. durch ihre Imide charakterisiert werden sollen. Die Unters. der Anile und Anilss. einer gröſseren Anzahl substituierter Bernsteinss. hat ergeben, daſs die Aminss. mono- oder unsymm. dialkylierter Bernsteinss. sowohl beim Erhitzen für sich, als mit Acetylchlorid identische Imide liefern, die beim Aufspalten mit Alkali entweder die ursprünglichen Aminss. zurückbilden oder strukturisomere Aminss. oder Gemische beider Isomeren entstehen lassen:

$$\begin{matrix} R\cdot CH\cdot COOH \\ CH_2\cdot CO\cdot NHR \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} R\cdot CH\cdot CO \\ CH_2\cdot CO \end{matrix}{>}NR$$

$$\begin{matrix} R\cdot CH\cdot CO \\ CH_2\cdot CO \end{matrix}{>}NR + H_2O = \begin{matrix} R\cdot CH\cdot COOH \\ CH_2\cdot CO\cdot NHR \end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix} R\cdot CH\cdot CO\cdot NHR \\ CH_2\cdot COOH \end{matrix}.$$

Die fum. symm. dialkylierten Bernsteinss. geben beim Aufkochen mit der betreffenden Base oder beim Erhitzen der fum. Anilss. über ihren F. fum. Imide (Ausnahme Diäthylbernsteins.). Die gegenseitigen Beziehungen der Aminss. und Imide der stereoisomeren Dicarbonss., die in theoretischer Hinsicht manches Interessante bieten, lassen sich im wesentlichen durch folgendes Schema wiedergeben:



Zur Trennung von Gemischen stereoisomerer Aminss., wie solche bei Aufspaltungen und Umlagerungen entstehen, läfst sich die ungleiche Leichtigkeit, mit der die isomeren SS. W. abspalten, verwerten; die zum Sieden erhitzte Lsg. in 30%ig. NaOH wird mit heifser HCl übersättigt, beim Verreiben des Nd. mit Sodalsg. löst sich die fum. Anils., während das mal. Anil zurückbleibt („Trennungsrk.“). Dieses Verf., das auch zur Unterscheidung von Isomeren benutzt werden kann, versagt indes bei den Abkömmlingen der Diäthylbernsteinss.

Bei Darst. dieser SS. aus Natriummalonester mit Jodäthyl und α-Brombuttersäureester wurde aus den Mutterlaugen ein bei 137—142° schm. Säuregemisch isoliert, das sich bisher nicht zerlegen liefs, und dessen Natur fraglich geblieben ist.

Bezüglich der Schmelzpunktsangaben weist Vf. auf die Unzulässigkeit langsamen Erhitzens, wie es z. B. im Anschütz-Schultz'schen App. stattfindet, hin, da die Anilss. von Bernsteinss. und o-Dicarbonsäuren allmählich unter Wasserabspaltung schm.; nur die bei schnellem Erhitzen gefundenen Werte entsprechen der Wahrheit.

Experimenteller Teil. Mit **F. Mayer.** 1. Derivate der Bernsteinsäure. *Succinanilsäure*, F. 148,5°, giebt beim Erhitzen mit Acetylchlorid *Succinanil*, F. 151 bis 152°, das mit verd. alkoh. KOH wieder die Anils. liefert.

2. Mit **F. Mayer.** Derivate der Methylbernsteinsäure. *p-Tolilsäure* aus Anhydrid und p-Toluidin, Nadeln (aus A.), F. 164°, ll. in A. und Ä., wl. in W., Bzl., Lg. Giebt beim Erhitzen oder mit Acetylchlorid das *p-Tolil*, feine Nadeln (aus h. Lg.), F. 109—110°, das beim Aufspalten mit alkoh. oder wss. KOH, resp. Barytwasser entweder eine strukturisomere Tolils. oder ein Gemisch der beiden Isomeren giebt. — *β-Naphtilsäure*, kleine, quadratische Blättchen (aus A.), F. 154,5°. — *β-Naphtil*, kleine Nadeln (aus A.), F. 160,5°, zl. in A., wl. in Lg.

3. Mit **F. Mayer.** Derivate der Isopropylbernsteinsäure. *Anilsäure*, fettglänzende Blättchen (aus verdünnter Essigsäure), F. 143°, wl. in Lg. und Bzl. — *Anil*, verfilzte Nadeln (aus Lg.), F. 91—92°. Giebt beim Aufspalten wahrscheinlich ein Gemisch der beiden strukturisomeren Anilss. — *p-Tolilsäure*, verfilzte Nadeln (aus verd. A.), F. 143—144°. — *p-Tolil*, feine Nadeln (aus Lg.), F. 139—140°; giebt beim Aufspalten mit Barytwasser die strukturisomere S. — *β-Naphtilsäure*, glänzende Blättchen (aus A.), F. 193—194°, bei raschem Erhitzen 198°, mäfsig l. in A., Ä., Eg. — *β-Naphtil*, verfilzte Nadeln (aus A.), F. 132—132,5°; giebt beim Aufspalten die Naphtils. zurück.

4. Mit **F. Schleicher.** Derivate der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure. Die *Anil-* und *p-Tolilsäuren* (Liebig's Ann. **292**. 186; C. **96**. II. 581) geben auch bei Digestion mit Acetylchlorid das bekannte *Anil*, F. 84—86°, und *p-Tolil*, F. 113°.

5. Mit **F. Schleicher.** Derivate der fumaroiden und maleïnoiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäure. Die *fumaroide p-Tolilsäure* (Liebig's Ann. **285**. 230; C. **95**. II. 97), F. 194°, bei sehr raschem Erhitzen 198°, giebt beim Schmelzen *fumaroides p-Tolil*, F. 120—121°, das beim Aufspalten mit Barytwasser fum. p-Tolils., mit wss. NaOH dagegen ein Gemisch dieser u. geringen Mengen der isomeren mal. Säure liefert. Die fum. p-Tolils. wird durch sd. 33%ig. KOH nur zu sehr geringem Teile in die *maleïnoide p-Tolilsäure* umgelagert. Mit Acetylchlorid entsteht sowohl aus fum., als auch aus mal. p-Tolils. (F. 164°) *maleïnoides p-Tolil* (F. 153°), das beim Kochen mit Barytwasser ausnahmsweise fast ausschliefslich fum. p-Tolils., beim Aufspalten mit wss. oder alkoh. NaOH dagegen normal mal. p-Tolils. giebt. Konz. Alkali lagert die mal. p-Tolils. fast völlig in das fum. Derivat um.

Die *fumaroide β-Naphtilsäure* (F. 209°) ist beständig gegen starke KOH und liefert mit Acetylchlorid *maleïnoides β-Naphtil*, F. 220°, das beim Aufspalten mit

wss. und 10%ig. alkoh. NaOH neben viel fumaroider β-Naphtils. wenig maleïnoides β-Naphtil giebt.

6. **Mit F. Mayer.** Derivate der fumaroiden und maleïnoiden symmetrischen Methyläthylbernsteinsäure (AUWERS und FRITZWEILER, LIEBIG's Ann. **298**. 164; C. **98**. I. 197). Unbekannt war nur das *fumaroide Anil*, feine, glänzende Nadeln (aus PAe.), F. 76—77°, ll. in allen Lösungsmitteln außer PAe. — Die bei den *p-Tolilsäuren* und *p-Tolilen* erhaltenen Resultate stehen im allgemeinen im Einklang mit den an den entsprechenden Derivaten der Dimethylbernsteinss. gemachten Beobachtungen, nur geht das *maleïnoide p-Tolil* der Methyläthylbernsteins. durch Barytwasser in die *maleïnoide Tolilsäure* über. Die Tolile liefern beim Erwärmen mit verd. HCl die entsprechenden Methyläthylbernsteinss. zurück. — *Fumaroide β-Naphtilsäure*, weiße Blättchen (aus verd. A.), F. 191—192°, ll. in A., wl. in Bzl., Chlf., Lg. Giebt beim Erhitzen *fumaroides β-Naphtil*, glänzende Prismen (aus Lg.), F. 148—150°, ll. in Bzl. u. Chlf., wl. in Lg., mit Acetylchlorid aber *maleïnoides β-Naphtil*, F. 159—160°.

7. **Mit F. Schleicher.** Derivate der fumaroiden und maleïnoiden symmetrischen Diäthylbernsteinsäure. *Fumaroide Anilsäure*, Blättchen (aus Eisessig), F. 183—184°, ll. in h. A. und Eisessig, wl. in Bzl., Chlf., Lg., und *maleïnoide Anilsäure*, lange, rhombische Säulen (aus verd. A.), F. 124—125°, aus den Anhydriden und Anilin in Benzollsg. erhalten, geben beide beim Überhitzen u. mit Acetylchlorid *maleïnoides Anil*, kleine, rhombische Nadeln (aus verd. A.), F. 84—85°, das beim Aufspalten mit alkoh. NaOH mal. Anils. liefert. Durch konz. wss. Alkali wird diese in die isomere fumaroide S. umgelagert. — *Fumaroide p-Tolilsäure*, feine Nadeln (aus verd. A.), F. 189—190°. — *Maleïnoide p-Tolilsäure*, feine Blättchen (aus verd. A.), F. 148—149°. Aus beiden SS. entsteht durch Acetylchlorid, aus der fum. Tolils. auch beim Erhitzen, das *maleïnoide p-Tolil*, Nadeln (aus verd. A.), F. 148 bis 149°, 92—93°, ll. außer in Lg., das beim Aufspalten mal. p-Tolils. liefert. — *Fumaroide β-Naphtilsäure*, Nädelchen (aus verd. A.), F. 202—203°, ll. in A. und Eg., wl. in Chlf., Lg., Bzl. — *Maleïnoide β-Naphtilsäure*, kleine, derbe Krystalle (aus verd. A.), F. 145—146°. Wird durch konz. Alkali in die isomere S. umgelagert. Aus beiden SS. entsteht in allen Fällen *maleïnoides β-Naphtil*, kleine Blättchen (aus A.), F. 118—119°, das zur mal. S. aufgespalten wird.

8. **Mit F. Schleicher.** Derivate der d-Camphersäure und l-Isocamphersäure. *d-Campheranilsäure*, aus gleichen Molekülen Anhydrid u. Anilin in Chlf., glänzende, lange Nadeln (aus h. Chlf. oder verdünntem A.), F. 203—204°, ll. in A., Eg., Ä., wl. in Bzl. und Lg. Giebt beim Verseifen mit roter, rauchender HNO_3 d-Camphers.; beim Kochen mit 33%ig. KOH wird sie in *l-Isocampheranilsäure*, derbe Krystalle (rhombische Pyramiden?) aus verd. A. oder Eg., F. 183 bis 183,5°, umgelagert, die beim Verseifen mit rauchender HNO_3 und Trennung des Säuregemisches mittels Acetylchlorid d-Camphersäureanhydrid und l-Isocamphers. liefert. — *Campheranil*. Entsteht aus beiden Anilss. beim Erhitzen und durch Acetylchlorid, nicht aber beim Erhitzen im Vakuum. Beim Aufspalten scheint sich ein Gemisch der Campheranils., F. 204°, u. der S. von HALLER, F. 196° (C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 122; C. **93**. I. 480), zu bilden.

In einem Anhange teilt Vf. mit, daß die Angaben über die FF. der *Succin-p-tolilsäure* und des *Succin-p-tolylamids* (AUWERS und HARGER, LIEBIG's Ann. **292**. 187; C. **96**. II. 582) entgegen den Auslassungen v. BECHI's zutreffend seien. Ferner hat sich ergeben, daß das aus Dibromsuccinanils. entstehende *Dibromsuccinanil* (AUWERS und SINGHOF, LIEBIG's Ann. **292**. 233; C. **96**. II. 585) mit der von ANSCHÜTZ und WIRTZ beschriebenen Verb. aus Maleïnanil und Brom, die bei 158 bis 159° schm. sollte, identisch ist; die Differenz in den Schmelzpunktsangaben dürfte

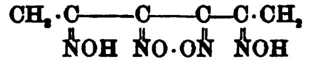
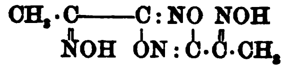
auf sehr langsames Erhitzen zurückzuführen sein. (LIEBIG's Ann. **309**. 316—47. 30/10. [3/10.] 1899.) HELLE.

Karl Steffens, *Zur Kenntnis der isomeren Verbindungen $C_6H_8N_4O_4$ aus Acetylmethylnitrolsäure.* Mitgeteilt von **Robert Behrend**. Die durch Oxydation des Acetons mit HNO_3 in der Kälte entstehende *Acetylmethylnitrolsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(:NOH)NO_2$ (BEHREND und SCHMITZ, LIEBIG's Ann. **277**. 310; C. **94**. I. 68; BEHREND und TRYLLER, LIEBIG's Ann. **283**. 209; C. **95**. I. 324), giebt mit NH_2OH *Nitromethylglyoxim*, aus dem $NaHCO_3$ salpetrige S. unter B. einer Verb. $C_6H_8N_4O_4$, F. 191° (SCHMITZ'scher Körper), abspaltet. Acetylmethylnitrols. spaltet beim Erhitzen für sich gleichfalls HNO_2 ab, u. durch Einw. von NH_2OH auf den resultierenden Körper $C_6H_8N_2O_4$ entsteht eine isomere, bei 140° schm. Verb. (TRYLLER'scher Körper).

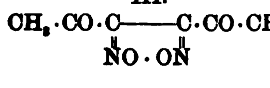
I. Untersuchung des SCHMITZ'schen Körpers. Die vom Nitromethylglyoxim abgesaugten Öle enthalten nicht unbeträchtliche Mengen des TRYLLER'schen Körpers, dessen Isolierung durch das in trockenem Ä. unl. Chlorhydrat bewirkt werden kann; das äth. Filtrat vom Chlorhydrat liefert beim Verdunsten *Chlormethylglyoxim*, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH)Cl$, F. 175—176°.

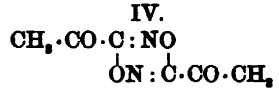
Der durch Behandlung mit Na- oder NH_4-Bicarbonat aus Nitromethylglyoxim erhaltene SCHMITZ'sche Körper (LIEBIG's Ann. **277**. 324; C. **94**. I. 69), F. 189—190° (Zers.), giebt mit Acetanhydrid ein Diacetat, Nadeln (aus h. A.), F. 141°, mit 2%ig. NaOH u. Benzoylchlorid (Eiskühlung) ein Dibenzoat, kleine, weiße Nädelchen (aus sd. Eg.), F. 220—225° (Zers.), bei 200° Bräunung. HCl und 50%ige H_2SO_4 spalten den SCHMITZ'schen Körper in NH_3, NH_2OH, CO_2 und Essigs.; Oxals. u. Ameisens. wurden nicht beobachtet. Die Lsg. in Alkalien zers. sich bei längerem Stehen oder beim Kochen, SS. fällen dann nicht mehr. Die sofort eintretende Oxydation mit $KMnO_4$, sowie die Reduktion mit Zn-Staub und Eg. geben keine brauchbaren Resultate.

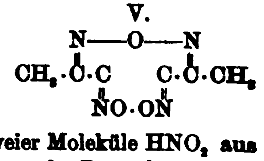
II. Untersuchung des TRYLLER'schen Körpers. Das bei der Zers. der Acetylmethylnitrols. bei 70—90° zurückbleibende Öl giebt mit $^1/_2$ Gewichtsteil HCl-Hydroxylamin in wss. Lsg. ein öliges Oxim, das aus trockener äth. Lsg. als Chlorhydrat gefällt wird; beim Umkrystallisieren aus W. erhält man unter HCl-Abspaltung den reinen TRYLLER'schen Körper. Er liefert kein Diacetat, dagegen mit Benzoylchlorid und NaOH ein Dibenzoat, feine, weiße Nadeln (aus h. 90%ig. A.), F. 155,5 bis 156,5° (bei 150° Sintern); beim Kochen mit SS. wird er, wie der SCHMITZ'sche Körper, unter B. von NH_2OH, NH_3 und Essigs. zerlegt, die CO_2-Entw. ist gering, und außerdem entstehen Oxals. und geringe Mengen des Diketons, dessen Dioxim

I.  II. 

der TRYLLER'sche Körper ist. NaOH löst diesen mit gelber Farbe, bei kurzem Kochen bleibt der Körper unverändert, bei längerem bildet sich ein Anhydrid, $C_6H_6N_4O_3$, glänzende, gelbliche Blättchen (aus h. A.), F. 188—190° (oberhalb 150° Bräunung). Durch $KMnO_4$ in der Kälte wird der TRYLLER'sche Körper zu Essigs. und HNO_3 oxydiert.

III.


IV.


V.


Da der TRYLLER'sche Körper sich durch Abspaltung zweier Moleküle HNO_2 aus 2 Mol. Acetylmethylnitrols. u. Oximierung des durch Vereinigung der Reste der Acetylmethylnitrols. entstehenden Ketons bildet, so kommen für ihn, falls man von Um-

lagerungen absieht, die Formeln I. und II. in Betracht, je nachdem die Vereinigung der Reste nach III. oder IV. erfolgt. Da bei der Spaltung mit SS. außer Essigs. auch Oxals. auftritt, so ist Formel I. wahrscheinlicher; der TRYLLER'sche Körper wäre somit das Dioxim des *Dimethyldinitrosacyls* (III.), seinem Anhydrid käme dann Formel V. zu.

Der SCHMITZ'sche Körper entsteht durch Vereinigung der Reste des Nitromethylglyoxims; von den sich ergebenden möglichen Kombinationen ist die wahrscheinlichste II., aus der sich das Fehlen der Oxals. unter den Prodd. der Hydrolyse und der vollständigere Zerfall des SCHMITZ'schen Körpers erklären läfst. Dieser steht vielleicht im gleichen Verhältnis zu dem als Nebenprod. neben Diphenyldinitrosacyl entstehenden, bei 179° schm. Körper (HOLLEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2840; C. **88**. 1544), wie der TRYLLER'sche zu diesem. (LIEBIG's Ann. **309**. 241—53. 30/10. [31/8.] 1899. Hannover. Organ.-chem. Lab. der techn. Hochschule.) HELLE.

Otto Ruff u. **Gerhard Ollendorff**, *Verfahren zur Reindarstellung und Trennung von Zuckern.* Besser als Phenylhydrazin selbst eignen sich bekanntlich dessen Substitutionsprodd. zur Abscheidung und Reinigung von Zuckern. In erster Linie kommt hier, wie auch LOBRY DE BRUYN und ALBERDA VAN EKENSTEIN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 97. 227; C. **96**. II. 23. 705) schon in einigen Fällen konstatiert haben, das *Benzylphenylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$, von MINUNNI (Gaz. chim. ital. **22**. II. 219; C. **92**. II. 909) in Betracht, das man leicht und in guter Ausbeute erhält, wenn man Phenylhydrazin und Benzylchlorid unter Abkühlung zusammengiebt und dann erst erwärmt. Die in verd. A. gewonnenen Benzylphenylhydrazone spaltet man am besten durch Erwärmen mit 30—40%ig. *Formaldehydlsg.*; hierbei scheidet sich das *Formaldehydbenzylphenylhydrazon*, $CH_2:N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ (weifse Nadeln aus A.; F. 41°; sll., aufser in W.), ölig ab und wird durch Ausäthern entfernt; die Zuckerlsg. ist dann meist so rein, dafs sie zur Entfernung des Formaldehyds mehrmals mit W. eingedampft werden darf, ohne Zers. zu erleiden; die eventuell durch Aufnehmen in A. von etwas Metaformaldehyd befreiten Sirupe liefsen sich durch Impfen mit Krystallen immer leicht zum Erstarren bringen. — *l-Xylosebenzylphenylhydrazon*, $C_{18}H_{22}N_2O_4$. Seidenglänzende weifse Nadeln; F. 99° (korr.); sll. in A.; ll. in Ä.; l. in 1000 Tln. W. — *d-Arabinosebenzylphenylhydrazon*, $C_{18}H_{22}N_2O_4$. F. 174°; in W. nur spurenweise, in 75%ig. A. zu 0,09% l.; durch die geringe Löslichkeit dieses Hydrazons wird eine bequeme Trennung der d-Arabinose von Xylose, Glucose und Galaktose ermöglicht. — Das *d-Glucosebenzylphenylhydrazon* schm. bei 165° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3234—37. 27/11. [13/11.*] 1899. I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

Viktor Syniewski, *Über die Konstitution der Stärke.* I. Abhandlung. Da keine der bisherigen Theorien über den Bau und Abbau der Stärke Anspruch auf allgemeine Richtigkeit machen kann, so hat Vf. zur Klärung dieser Frage neue Verss. angestellt, die nach anderer Richtung noch fortgesetzt werden sollen. Die bisher erzielten Ergebnisse lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die sogen. *Amylocellulose* und die *α-Amylose* MEYER's (Unters. über die Stärkekörner. Jena 1895. Mon.) sind Körper, die sich erst nachträglich aus der in Lsg. gegangenen Substanz der Stärkekörner (zu den Verss. diente Kartoffelstärke) bilden; die Stärkekörner bestehen vielmehr aus einer einheitlichen Substanz, die der empirischen Formel $C_6H_{10}O_5$ entspricht.

2. Bei der Hydrolyse der Kartoffelstärke mufs zwischen zwei Prozessen unterschieden werden: der *Carbinol-* und *Carbonyl*hydrolyse, je nachdem bei Anlagerung der Elemente das W. eine Anhydridbindung zwischen zwei Carbinolgruppen oder zwischen zwei Gruppen, von denen wenigstens die eine eine CO-Gruppe ist, gel. wird.

3. Die aus Kartoffelstärke durch sd. W. bei gewöhnlichem oder höherem Druck, durch KOH oder Natriumsuperoxyd erhaltenen, FEHLING'sche Lsg. nicht reduzierenden Körper entstehen durch Carbinolhydrolyse.

4. Das einfachste, durch Carbinolhydrolyse gebildete Produkt ist das *Amylogen*, $C_{54}H_{96}O_{48}$. Das Molekül der Stärke und aller zwischen ihr und dem Amylogen stehenden carbinolhydrolytischen Produkte besteht aus einer grofsen, vorläufig nicht bestimmbaren Anzahl von Amylogenmolekülen, die untereinander zwischen Carbinolgruppen anhydridartig verbunden sind.

5. Die Zus. aller dieser Körper läfst sich durch die allgemeine Formel $(C_{54}H_{96}O_{48})_n-(3n-x)H_2O$ ausdrücken; n ist unbekannt, und x kann die Werte von 0 bis 3n haben.

6. Im Amylogen sind drei Maltosereste mit einem 18 C-Atome enthaltenden Dextrinrest verbunden. Der Dextrinrest besteht aus drei Glucoseresten, von denen zwei als Isomaltoserest vorhanden sind.

7. Bei der Hydrolyse eines Amylogens werden zunächst nacheinander alle Maltosemoleküle abgespalten; der zurückbleibende Dextrinrest wird bei längerer Einw. des Malzauszuges in Isomaltose und Glucose gespalten, und schliefslich liefert auch die Isomaltose Glucose.

8. Bei der diastatischen Hydrolyse des Amylogens entstehen Zwischenprodd.; die Hydrolyse läfst sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\underset{\text{Amylogen}}{C_{18}H_{27}O_{12}\cdot O_3(C_{12}H_{23}O_{11})_3} + 2H_2O = \underset{\text{Dextrinrest I}}{C_{18}H_{28}O_{14}\cdot O_2(C_{12}H_{23}O_{11})_2} + \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O.$$

$$\text{Dextrinrest I} + H_2O = \underset{\text{Dextrinrest II}}{C_{18}H_{31}O_{15}\cdot O\cdot C_{12}H_{23}O_{11}} + \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O.$$

$$\text{Dextrinrest II} + H_2O = \underset{\text{Dextrinrest III}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O.$$

$$\text{Dextrinrest III} + H_2O = \underset{\text{Isomaltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

$$\text{Isomaltose} + H_2O = 2\,\text{Glucose}.$$

9. Die diastatische Zers. der aus vielen Amylogenmolekülen bestehenden carbinolhydrolytischen Prodd. aus der Stärke liefert viele Zersetzungsprodd. von Dextrincharakter, von denen diejenigen, welche die Dextrinreste I, II u. III enthalten, als typisch gelten können.

Im Anschlufs an diese Ausführungen macht Vf. Vorschläge betreffend die Nomenklatur der Dextrine; nach ihm sind zu bezeichnen: als *Dextrine* alle durch Hydrolyse aus Stärke erhaltenen Produkte mit Ausnahme der Zucker; als *Amylodextrine* alle diejenigen aus Stärke durch Carbinolhydrolyse entstehenden Dextrine, welche FEHLING'sche Lsg. nicht reduzieren und sich mit Jodjodkaliumlsg. indigblau färben; als *Grenzdextrin* das durch Abspaltung aller Maltosemoleküle aus einem Amylodextrin entstehende Prod.; als *Maltodextrine* alle zwischen den Amylodextrinen und dem Grenzdextrin liegenden Prodd., aus denen noch Maltose abspaltbar ist; als *Glucodextrine* diejenigen Verbb., welche sich durch Abspaltung von Glucoseresten aus den Grenzdextrinmolekülen bilden. (LIEBIG's Ann. **309**. 282—315. 30/10. [14/8.] 1899. Krakau. Akad. d. Wiss.) HELLE.

E. Schulze und **E. Winterstein**, *Über die Konstitution des Arginins*. Von ELLINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3183; C. **99**. I. 338) ist gezeigt worden, dafs *Ornithin* α,δ-Diaminovalerians. ist; da nun ferner die Vff. gefunden haben, dafs Arginin beim Kochen mit Barytwasser in Ornithin, Harnstoff und NH_3 zerfällt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2879; Ztschr. physiol. Ch. **26**. 1; C. **98**. I. 204. II. 1209), so

Chemisches Centralblatt,

herausgegeben von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
Ä. Äther.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
Bzn. Benzin.
Bzl. Benzol.
Chlf. Chloroform.
D. Dichte. Spez. Gewicht.
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
$D^{20}{}_{4}$. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwickelung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
k. kalt.
K. Siedepunkt.
K_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
kl. kaum löslich.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
n. normal; dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
—s. (am Schlufs) —säure.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unt. d. Mikroskop.
Verb. Verbindung.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
verd. verdünnt.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

In den Patentanmeldungen auf Seite 2, 3 oder 4 des Umschlages der Wochennummern bedeuten die Daten am Schlufs der Patente: die Tage der Anmeldung beim Patentamt, diejenigen der Überschriften: die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.

---

lag die Vermutung nahe, daſs *Arginin* ein Guanidin der Konstitution $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ sein möchte. Diese Ansicht hat sich als zutreffend erwiesen; es gelang, Arginin aus Ornithin und Cyanamid, $CN \cdot NH_2$, zu synthetisieren. Führt man diese Rk. so aus, daſs man eine unter Luftabschluſs filtrierte Lsg. von freiem Ornithin mit 1 Molekulargewicht Cyanamid und einigen Tropfen Barytwasser über Schwefels. eindunsten läſst, so erreicht die Ausbeute 15 $^0/_0$ der Theorie; in sehr geringer Menge bildet sich Arginin auch, wenn man die Reagenzien in wss. Lsg. bei ca. 80° aufeinander wirken läſst. — Bei der trockenen Destillation von salzs. Ornithin bildet sich *Pyrrolidin*, allerdings in sehr kleiner Quantität. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3191—94. 27/11. [13/11.] 1899. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechnikums Zürich.) STELZNER.

Robert Behrend und **Richard Grünwald**, *Über Aminouracil*. Bei der Reduktion des Nitro- zum *Aminouracil*, bei der die meisten untersuchten Reduktionsmittel sich als ungeeignet erwiesen, gaben Zn-Staub u. NH_3 bisweilen gute Resultate, doch ist es nicht gelungen, die günstigsten Versuchsbedingungen sicher festzustellen. Dagegen werden bei Verwendung von amalgamiertem Aluminium in ammoniakalischer Lsg. 80 $^0/_0$ der berechneten Menge reinen Aminouracils erhalten; die Ausbeute verringert sich bei Ersatz des NH_3 durch HNaO, sowie bei der Reduktion des freien Nitrouracils durch Al-Amalgam.

Aminouracil (LIEBIG's Ann. **229**. 38), l. in 60 Tln. h. und 1850 Tln. k. W., sublimiert, vorsichtig erhitzt, teilweise unzersetzt; mit verd. HNaO giebt es eine wl. Na-Verb., $C_4H_4N_3O_2Na + {}^1/_2 H_2O$, die K-Verb. ist leichter l. und scheidet sich erst bei Zugabe von A. ab. — Sulfat, $(C_4H_5N_3O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 5 H_2O$. Wasserhelle, fächerförmig gruppierte, leicht verwitternde Nadeln. — Nitrat, $C_4H_5N_3O_2 \cdot HNO_3 + H_2O$. Glänzende Blättchen, zers. bei 100°. — Pikrat, gelbe, glänzende Blättchen, F. 147—148°.

Acetylaminouracil, $C_4H_4N_3O_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Farblose Nädelchen, fast unl. in W. — *Benzoylaminouracil*, $C_4H_4N_3O_2 \cdot COC_6H_5$ (nach SCHOTTEN-BAUMANN). Blättchen oder prismatische Krystalle (aus h. A.), F. 283—287°. (LIEBIG's Ann. **309**. 254—60. 30/10. [31/8.] 1899. Hannover. Organ.-chem. Lab. der techn. Hochschule.) HELLE.

Robert Behrend u. **Emil Dietrich**, *Über die Konstitution der δ-Methylharnsäure*. FISCHER hat aus seinen Unterss. den Schluſs gezogen, daſs drei von den bekannten vier im Alloxankern substituierten Methylharnss., nämlich HILL's α-Methylharns., v. LOEBEN's δ-Methylharns. und die ζ-Methylharns. von FISCHER und ACH, das Methyl am N-Atom 3 enthalten, während die von FISCHER und CLEMM dargestellte S. 1-Methylharns. sei. Die Vff. sind jedoch der Überzeugung, daſs die δ-S. 1-Methylharns. ist.

Beim Methylieren des *Methyluracils* entstehen auſser Trimethyluracil zwei Dimethyluracile — α-Verb., F. 219—220°, β-Verb., F. 260° —, die beide am gleichen N-Atom methyliert sind. Während Methyluracil durch $KMnO_4$ zu Acetylharnstoff und Oxals., sowie Oxalurs. und Essigs. oxydiert wird, entsteht aus *β-Dimethyluracil* neben Oxals. und Essigs. *Methyloxalursäure* und *Methylacetylharnstoff*:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3 \cdot N - CO - CH \\ \;\;\;\; CO - NH - C \cdot CH_3 \end{matrix} + 3\,O + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \cdot NH \\ \;\;\;\; CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} + (COOH)_2$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \cdot N \cdot CO \cdot COOH \\ \;\;\;\; CO \cdot NH_2 \end{matrix} + HO_2C \cdot CH_3.$$

α-Dimethyluracil giebt keinen Methylacetylharnstoff, aber wie die β-Verb. Methyloxalurs., muſs also dieselbe Konstitution besitzen, wie die β-Verb.

HNO_3 führt α-Dimethyluracil in Methylnitrouracilcarbons. (II.) über, aus der durch CO_2-Abspaltung dasselbe Methylnitrouracil III. entsteht, das sich bei Methy-

lierung des Nitrouracils bildet; da dieses der Synthese (über die Methylisobarbitur- und -dialurs.) der δ-Methylharns. von v. Loeben zu Grunde liegt, so folgt daraus, daſs die δ-S. 1-Methylharns. ist.

Ob bei der Kondensation der Methylisodialurs. mit Harnstoff vorübergehend Methyldialurs. entsteht, wodurch sich die B. von β-Methylharns. erklären lieſse, soll noch besonders untersucht werden.

II. $CH_3 \cdot N \cdot CO \cdot C{\cdot}NO_2$
$\quad CO \cdot NH \cdot C{\cdot}COH$

III. $CH_3 \cdot N \cdot CO \cdot C{\cdot}NO_2$
$\quad CO \cdot NH \cdot CH$

Experimenteller Teil. Methylierung des Methyluracils. Beim Behandeln von Kaliummethyluracil mit CH_3J erhält man stets neben Dimethyl- viel Trimethyluracil u. unverändertes Methyluracil; von den Dimethyluracilen entsteht vorwiegend die α-Verb., wenn unter Ausschluſs von W. und A. bei 140° methyliert wird, in wss.-alkoh. Lsg. u. im offenen Gefäſse bildet sich mehr β-Verb. Für die Trennung der vier Reaktionsprodd. ist maſsgebend, daſs Methyluracil in Chlf. äuſserst wl. ist, leichter l. sind die Dimethyluracile, sll. Trimethyluracil; in Ä., namentlich alkoholhaltigem, sind die Dimethyluracile swl., bedeutend leichter l. ist Trimethyluracil. β-Dimethyluracil löst sich in W. schwerer als die α-Verb., die Löslichkeit nimmt aber mit der Temperatur so zu, daſs β-Dimethyluracil am besten aus h. W. krystallisiert; in gleicher Weise verhält sich α-Dimethyluracil gegen A.

α-Dimethyluracil (I.) (Liebig's Ann. **253**. 65; C. **89**. II. 648). B. Durch Behandeln von Kaliummethyluracil mit CH_3J in Bzl. bei 140—150°. — *β-Dimethyluracil.* Entsteht neben der α-Verb. vorwiegend, wenn eine mit A. versetzte Lsg. von Methyluracil in h. KOH mit Jodmethyl bis zur klaren Lsg. erhitzt wird, oder beim allmählichen Eintropfen von KOH in eine erwärmte alkoh. Lsg. von Methyluracil u. Jodmethyl. Derbe, glasglänzende Prismen, F. 260°, kaum l. in Ä., leichter l. in Chlf., wl. in A. u. k. W., ll. in h. W. — *Trimethyluracil* kann als Nebenprod. bei Darst. des β-Dimethyluracils gewonnen werden; soll es allein dargestellt werden, so müssen KOH u. Jodmethyl in ziemlich groſsem Überschusse (je 3 Mol. auf 1 Mol. Methyluracil) angewendet werden.

Oxydation des α-Dimethyluracils (teilweise nach Verss. von Porter). $KMnO_4$ (3 At. O) oxydiert in 4%ig. Lsg. α-Dimethyluracil zu Methyloxalursäure, die beim Eindampfen der Lsg. teilweise in Oxals. und Methylharnstoff zerfällt. Methylacetylharnstoff wurde nicht gefunden, auch dann nicht, wenn in alkal. oder saurer Lsg. gearbeitet wurde; in saurer Lsg. bildet sich keine Methyloxalurs. — *Methyloxalursäure*, $NH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)CO \cdot COOH$, zwl. in k. W., ll. in h. W., F. je nach Erhitzen 180—190° (Zers.); wird sowohl in saurer, wie auch in alkal. Lsg., besonders durch $Ba(OH)_2$, ziemlich schnell in Methylharnstoff und Oxals. zerlegt.

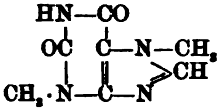
Die Oxydation des β-Dimethyluracils mit $KMnO_4$ erfolgt in gleicher Weise wie diejenige der α-Verb.; als Oxydationsprodd. treten auf Methylacetylharnstoff u. neben etwas Oxals. Methyloxalurs., die sich in jeder Beziehung als identisch mit der aus α-Dimethyluracil erhaltenen S. erwies. Aus dem Umstande, daſs α-Dimethyluracil nur Methyloxalurs., β-Dimethyluracil daneben auch Methylacetylharnstoff liefert, läſst sich nicht darauf schlieſsen, daſs das β-Dimethyluracil kein einheitlicher Körper sei, denn auch Methyluracil giebt bei der Oxydation mit der 3 At. O entsprechenden Menge $KMnO_4$ in 5%iger Lsg. neben ll. Nebenprodd. Acetylharnstoff, F. 214—215°, und Oxalursäure.

Methylnitrouracilcarbonsäure. B. Durch Einw. eines Gemisches konz. H_2SO_4 und mit HNO_3 gesättigter HNO_3 auf α-Dimethyluracil; die Rk. darf nicht zu heftig werden, wenn die S. selbst isoliert werden soll, da sie schon unter 100° CO_2 verliert. Die neutralisierte, durch Fällen mit A. von K_2SO_4 und dem gröſsten Teil des Sal-

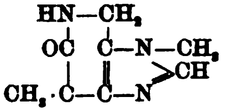
peters befreite, im Vakuum eingedunstete Fl. liefert beim Lösen in wenig W. eine geringe Menge Methyluracil, beim Versetzen des Filtrates mit HCl u. Einengen im Vakuum über H_2SO_4 das Doppelsalz $C_6H_4N_3O_6K + KNO_3 + H_2O$, das durch Umkrystallisieren aus W. von 50° zerlegt wird. Methylnitrouracilcarbons. Kalium, $C_6H_4N_3O_6K + H_2O$. Undurchsichtige, gelbliche Knollen; die wss. Lsg. giebt beim Erhitzen zum Sieden CO_2 ab und liefert auf Zusatz von HCl Methylnitrouracil, das gleiche Krystallform, gleichen Wassergehalt, gleichen F. und gleiche Löslichkeit besitzt, wie das aus Kaliumnitrouracil u. Jodmethyl gewonnene. (Liebig's Ann. **309**. 260—81. 30/10. [31/8.] 1899. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochsch.) Helle.

Julius Tafel, *Über Desoxytheobromin.* Wie das Caffeïn (vgl. das folgende Ref.) läßt sich auch das *Theobromin* (I.) elektrolytisch recht glatt reduzieren, wenn man eine 10%ig. Lsg. desselben in 50%ig. Schwefels. bei 20° 2 Stdn. einem Strom von 120 Amp. bei 1000 qcm Kathodenfläche pro Liter Kathodenflüssigkeit aussetzt. Das so erhaltene *Desoxytheobromin* hat sich als *3,7-Dimethyl-2-oxy-1,6-dihydropurin* (II.) erwiesen, weil es durch geeignete Oxydationsmittel in 3,7-Dimethyl-2-oxypurin (III.)

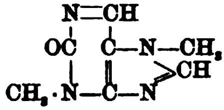
I.



II.

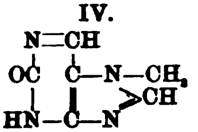


III.

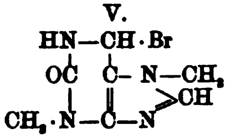


überführbar war, eine Substanz, die auch durch Methylieren des 7-Methyl-2-oxypurins (IV.) gewonnen wurde. — Das Desoxytheobromin krystallisiert aus W. in dünnen Nadeln und Prismen mit $2H_2O$, aus Bzl. wasserfrei in den gleichen Formen; im offenen Röhrchen sintert es gegen 200°, färbt sich dunkel und schm. gegen 215°; im Vakuum (Tafel, Liebig's Ann. **301**. 305; C. **98**. II. 718) tritt die Verflüssigung ziemlich scharf bei 215° ein. Die wasserhaltige Substanz l. sich in weniger als 1 Tl. sd. und in 132 Tln. W. von 19°; von sd. A. sind weniger als 2 Tle., von w. Essigester u. $CHCl_3$ dagegen größere Mengen zur Lsg. erforderlich; das wasserfreie Prod. ist ll. in $CHCl_3$, zwl. in A., wl. in w. Bzl., Essigester. Die wss. Lsg. des Desoxytheobromins reagiert neutral und giebt mit zahlreichen Alkaloidreagenzien Fällungen, z. B. mit Wismutkaliumjodid bis zur Verdünnung 1 : 20000 einen ziegelroten, krystallinischen Nd. — $AgNO_3$ fällt haarfeine Nädelchen, ll. in h. W. und verd. Salpeters. — $KMnO_4$ u. Bromwasser werden sofort entfärbt; mit ammoniakal. Cu-Lsg. entsteht ein dunkelbrauner Nd., dagegen wird Fehling'sche Lsg. selbst bei kurzem

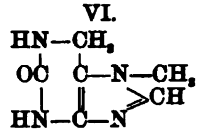
IV.



V.



VI.

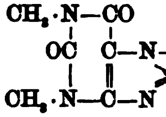


Kochen nicht verändert; ammoniakal. Ag-Lsg., sowie Ag-Acetat werden bei gelindem Erwärmen, zum Teil unter Spiegelbildung, reduziert. Desoxytheobromin zeigt die Murexidrk. sehr schön u. entwickelt beim Erwärmen mit $Ba(OH)_2$-Lsg. 1 Mol.-Gew. CO_2 unter B. noch nicht näher untersuchter Prodd. — *Salze.* Chlorhydrat, $C_7H_{10}N_4O \cdot HCl$. Große Prismen aus wenig W.; swl. in A.; Kupferacetat fällt aus der wss. Lsg. weiße Nädelchen. — Pt-Salz, goldgelber, feinkörniger, zll. Nd. — Pikrat, $C_7H_{10}N_4O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Goldgelber, feinkrystallinischer Nd.; zers. sich bei etwa 205° unter Gasentw.; verpufft auf dem Platinblech; l. in ca. 600 Tln. sd. W. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_7H_{10}N_4O \cdot HgCl_2$. Weißer, krystallinischer Nd.; zers. sich zwischen 120 und 150°; zll. in h. W.; aus der Lsg. fällt bei längerem Kochen Kalomel aus. —

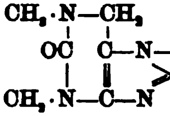
Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf die $CHCl_3$- oder Eg.-Lsg. des Desoxytheobromins bildet sich anscheinend zunächst das *6-Bromdesoxytheobromin* (V.), welches, gemischt mit seinem Bromhydrat, $C_7H_9N_4OBr \cdot HBr$, als gelblicher Nd. ausfällt, der sich in 14 Tln. sd. Essigs. l. u. im Vakuum sich langsam rot färbt. Das Prod. geht leicht in das Bromhydrat des 3,7-Dimethyl-2-oxypurins (III.) über; die hierdurch realisierte Oxydation des 3,7-Dimethyl-2-oxy-1,6-dihydropurins zum *3,7-Dimethyl-2-oxypurin* läßt sich ferner durch Ag-Acetat in wss. Lsg. oder (besser) durch PbO_2 in Eg.-Lsg. bewirken. Die auch durch Methylieren des 7-Methyl-2-oxypurins (E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2557; C. **99**. II. 1172) bereitete Base krystallisiert aus konz. wss. Lsg. in Blättchen oder Prismen mit 2 Mol. H_2O; bei 100° wasserfrei gemacht, sintert sie gegen 250° und schm. bei 256—257°. Das wasserfreie Prod. l. sich unter starker Wärmeentw. leicht in W.; es braucht etwa 22 Tle. sd. A. oder 60—70 Tle. h. $CHCl_3$ zur Lsg.; von h. Essigester wird es schwer, von Benzol kaum aufgenommen. — Aus der 5%ig. wss. Lsg. fällt Wismutkaliumjodid zinnoberrote, flächenreiche Prismen und Pyramiden oder sechsseitige Tafeln, auch andere Alkaloidreagenzien geben Ndd. — $KMnO_4$ wird von der k. Lsg. nur langsam, Bromwasser dagegen sofort entfärbt. Das 3,7-Dimethyl-2-oxypurin zeigt die Murexidrk. sehr deutlich; $HgCl_2$ ruft in der wss. Lsg. einen aus feinen Nädelchen bestehenden, zwl. Nd. hervor. — *Salze.* Chlorhydrat, $C_7H_8N_4O \cdot HCl$. Stark lichtbrechende Prismen; ll. in W.; unl. in absol. A. — Bromhydrat, $C_7H_8N_4O \cdot HBr + H_2O$. Prismen aus konz. wss. Lsg. oder verd. A.; sll. in h. W.; das wasserfreie Salz wird von A. sehr wenig, dagegen von nur 4,5 Tln. sd. Eg. aufgenommen. — Disulfat, $C_7H_8N_4O \cdot H_2SO_4$. Wird aus verd. Schwefels. durch A. krystallinisch gefällt. — Pikrat, $C_7H_8 \cdot N_4O \cdot C_6H_3N_3O_7 + H_2O$. Dünne Prismen; ll. in w. W. — Pt-Salz, $(C_7H_8N_4O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Goldgelbe, flächenreiche Prismen mit schiefen Endflächen aus konzentrierteren, tafelförmige Kryställchen aus verdünnteren Lsgg.; l. in 324 Tln. W. von 16,5° und ca. 34 Tln. sd. W. — Das 7-Methyl-2-oxypurin (IV.) bildet sich auch bei der Oxydation des *Desoxyheteroxanthins* (VI.), über welches der Vf. demnächst noch berichten wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3194—3206. 27/11. [15/11.] 1899. Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.) Stelzner.

Thomas B. Baillie und **Julius Tafel**, *Über Desoxycaffeïn.* Das *Caffeïn (1,3,7-Trimethylxanthin*; I.) läßt sich, ähnlich wie das Theobromin (vgl. das voranstehende Ref.) elektrolytisch reduzieren (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 69; C. **99**. I. 478), und zwar empfiehlt es sich, eine 30%ig. Lsg. desselben in 50%ig. Schwefels. bei 18° etwa 3 Stdn. mit einem Strom von 120 Amp. pro Liter unter Anwendung einer Bleikathode von 1000 qcm Oberfläche pro 1 l Kathodenflüssigkeit zu behandeln.

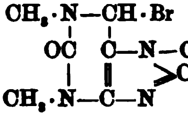
I.



II.



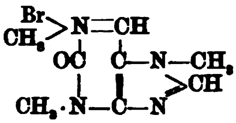
III.



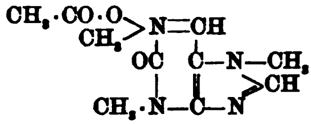
Die Ausbeute an *Desoxycaffeïn* erreicht dann 80% der Theorie; unverändertes Caffeïn schüttelt man aus der Lsg. des Rohprod. in der berechneten Menge Salzs. mit $CHCl_3$ aus. Die Base zeigte ein der Zus. $C_8H_{12}N_4O$ entsprechendes Molekulargewicht; sie ist auf Grund der folgenden Beobachtungen als *1,3,7-Trimethyl-2-oxy-1,6-dihydropurin* (II.) anzusprechen. Die Spaltung durch kochendes Barytwasser ergab Ameisensäure, CO_2, 1 Mol.-Gew. NH_3, 2 Mol.-Gew. Methylamin und eine nicht rein zu erhaltende Aminos., welche α-Methylamino-β-oxybutters. sein dürfte. In allen seinen Rkk. weist das Desoxycaffeïn mit dem Desoxytheobromin (3,7-Dimethyl-2-oxy-1,6-dihydropurin;

vergl. das voranstehende Ref.) die gröfste Ähnlichkeit auf. — Die Einw. von Brom führt primär zum 1,3,7-Trimethyl-2-oxy-6-brom-1,6-dihydropurin (III.), welches sich aber alsbald in das 3,7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylbromid (IV.) umlagert. Behandelt man das Desoxycaffeïn in Eg.-Lsg. mit PbO_2, so bildet sich das dem Bromid entsprechende Acetat (V.). Aus diesen quaternären Ammoniumsalzen scheidet wss. Alkali eine die Formel des Hydroxyds besitzende Base $C_8H_{12}N_4O_2$ ab, die in wss. Lsg. in der That ein quaternäres Hydroxyd, in fester Form jedoch im Sinne der Hantzsch'schen Theorie die Pseudobase VI. sein dürfte. Hiermit stimmt überein, dafs die krystallisierte Verb. sich nicht mit CO_2 vereinigt und beim Erhitzen unter Abspaltung von H_2O in ein Substanzgemenge übergeht, welches, neben nicht krystallisierenden Substanzen, *Caffeïn* und *Desoxycaffeïn* enthält. — Das 3,7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyd wurde auch bei der Einw. von Alkali auf das Anlagerungsprod. von CH_3J an das im voranstehenden Ref. beschriebene 3,7-Dimethyl-2-oxypurin gewonnen; die Rk. ist der sicherste Beweis für die Richtigkeit der dem Desoxycaffeïn beigelegten Formel II.

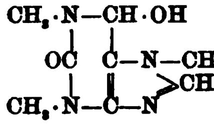
IV.



V.



VI.



Über das *Verhalten des Desoxycaffeïns* tragen die Vff. in Ergänzung ihrer früheren Angaben noch nach, dafs diese Base die Murexidrk. sehr deutlich zeigt, mit Benzaldehyd nicht reagiert und gegen Alkalien beständiger, gegen SS. jedoch weit empfindlicher ist, als Caffeïn. $AgNO_3$ fällt aus der wss. Lsg. keinen Nd., wird aber beim Erwärmen unter Spiegelbildung reduziert. — *Salze.* Chlorhydrat. Nadeln, die sich von 185° ab färben und bei 220° unter Gasentw. schm.; l. in 5,5 Tln. sd. A. — Sulfat, $C_8H_{12}N_4O \cdot H_2SO_4$. Büschelförmige Nadeln aus A., die sich bei ca. 195° rotbraun färben und bei 205—210° zers.; sll. in k. W.; l. in etwa 30 Tln. sd. A. — Beim Erwärmen der wss. Lsg. des Chlorhydrats mit Kupferacetat fallen asbestähnliche, farblose und luftbeständige Nädelchen des Cuprosalzes, $C_8H_{12}N_4O \cdot CuCl$, aus, die in k. W., A., Ä. unl. sind, von sd. W. langsam verändert werden und sich oberhalb 230° allmählich zers. — Mit CH_3J vereinigt sich Desoxycaffeïn bei 100° zu einem Gemenge zweier Jodmethylate, welches aus konz. alkoh. Lsg. in Prismen krystallisiert, die von 100° ab sintern und bei 165° völlig geschm. sind. — Von Brom wird das 1,3,7-Trimethyl-2-oxy-1,6-dihydropurin in wss. Lsg. rasch zerstört; in wasserfreien Solvenzien ($CHCl_3$, Eg., absol. A.) bilden sich gelbe Perbromide, bezw. bei Vermeidung eines Halogenüberschusses, das Bromhydrat des *Monobromdesoxycaffeïns* (III.), welches als farbloser Sirup erhalten wurde, der beim Verreiben mit wenig A. krystallinisch zum *3,7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylbromid* (IV.) erstarrte. Der hierdurch bewirkte Oxydationsvorgang vollzog sich auch, wie oben schon erwähnt ist, bei Verwendung von PbO_2 + Eg. — Das *3,7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyd*, in der Pseudoform VI. als *6-Oxydesoxycaffeïn* zu bezeichnen, scheidet sich aus W. mit 2 Mol. H_2O in Nädelchen ab, die im Vakuum wasserfrei werden; F. 167° unter Gasentw.; l. in $^1/_5$ Tl. sd. oder etwa 12 Tln. W. von 20°; sll. in A., wl. in $CHCl_3$, Essigester, Aceton; swl. in Bzl.; fast unl. in Ä.; die wss. Lsg. giebt mit Fe-, Cu- und Ag-Salzen, sowie mit vielen Alkaloidreagenzien Ndd. u. wird von $KMnO_4$ rasch oxydiert. Die B. dieses Hydroxyds aus dem 3,7-Dimethyl-2-oxypurin und sein Verhalten beim Erhitzen sind schon erwähnt. — *Salze.* Chlorid, $C_8H_{11}N_4OCl$. Spiefse aus alkoh. Salzs. + Ä.; zers. sich gegen 225°; sll. in W. — Bromid (s. o.). Tafeln aus A., die gegen 260° verkohlen; sll. in W., ll. in sd. A. — Pt-Salz, $(C_8H_{11}N_4O)_2 \cdot$

$PtCl_6 + 2H_2O$. Orangegelbe Nädelchen oder derbe Prismen, die sich bei 245° dunkel färben und bei 256—257° zers.; l. in etwa 20 Tln. sd. W. — Aurat, dachziegelartig angeordnete, sechsseitige Blätter aus ziemlich viel W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3206—20. 27/11. [15/11.] 1899. Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.) STELZNER.

W. J. Pope und **S. J. Peachey**, *Über neue asymmetrische, optisch aktive, synthetische Stickstoffverbindungen.* Beim Erhitzen von *α-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid* (WEDEKIND, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 517; C. **99**. I. 841) mit einer äquivalenten Menge rechtscamphersulfonsaurem Silber, welches in Essigäther und Aceton suspendiert war, wurde ein wl. Salz, $N(C_7H_7 \cdot C_6H_5 \cdot C_3H_5 \cdot CH_3)C_{10}H_{15}OSO_3$, $M_D = +208°$, und ein lösliches Salz mit $M_D = -87°$ erhalten. Setzt man KBr oder KJ zu den Lsgg. dieser Salze, so erhält man wss. Lsgg. des Jodids oder Bromids dieser beiden Basen, deren Drehungsvermögen die folgenden waren: das Rechtsjodid hat $[\alpha]_D = +52{,}4°$, das Linksjodid: $[\alpha]_D = -51{,}4°$, das Rechtsbromid: $[\alpha]_D = +68{,}6°$, das Linksbromid: $[\alpha]_D = -67{,}3°$. Durch die B. dieser stark aktiven Derivate wird bewiesen, daſs die Darlegungen von LE BEL (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 548; C. **99**. II. 902) richtig sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 767—68. [13/11.* 1899.].) HESSE.

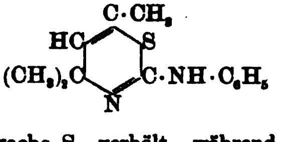
Henri Vittenet, *Über die symmetrischen Dinitrodixylyl- und die Dinaphtylcarbamide.* Unter Anwendung der früher für die Darst. von Phenyl- und Tolylcarbamiden beschriebenen Methoden (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 659; C. **99**. II. 429) wurden die folgenden Verbb. gewonnen:

Dinitrodixylylcarbamide: *Nitro-2-dimethyl-4,6-diphenylcarbamid*, $(CH_3)_2^{4,6}(NO_2)^2C_6H_2 \cdot (NH)^1 \cdot CO \cdot (NH)^1 \cdot C_6H_2(NO_2)^2(CH_3)_2^{4,6}$, kleine, gelbe Nadeln, welche bei 300°, ohne zu schm., sublimieren, unl. in W., Bzl., Ä., Chlf., swl. in 95%ig. sd. A., l. in sd. Eg. — *Nitro-3-dimethyl-4,6-diphenylcarbamid*, $(CH_3)_2^{4,6}(NO_2)^3C_6H_2 \cdot (NH)^1—CO—(NH)^1 \cdot C_6H_2(NO_2)^3(CH_3)_2^{4,6}$, aus Nitro-3-dimethyl-4,6-phenylcarbimid u. Nitro-6-xylidin-1,3,4, gewonnen, weiſse Nadeln, sublimieren, ohne zu schm., unl. in W., Bzl., Ä., Chlf., swl. in sd. A. und Eg.

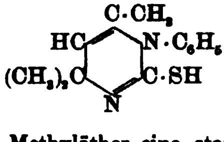
Dinaphtylcarbamide: *α-Dinaphtylcarbamid*, $(C_{10}H_7 \cdot NH)_2 \cdot CO$, weiſse Nadeln, F. 314—315° unter Sublimation, unl. in W., wl. in sd. A. — *β-Dinaphtylcarbamid*, $(C_{10}H_7 \cdot NH)_2CO$, weiſse Nadeln, zers. bei 309—310°, swl. in sd. A., unl. in Wasser. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 948—51. 20/11. 1899. Lab. v. CAZENEUVE.) HESSE.

Wilhelm Traube und **H. Lorenz**, *Über Harnstoff- und Thioharnstoffderivate des Diacetonamins.* Aus Diacetonamin u. Phenylsenföl entsteht leicht der *Diacetonphenylthioharnstoff*, $HS \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (TRAUBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 277; C. **94**. I. 493); fügt man zur sd. wss. Lsg. desselben geringe Mengen einer starken S., so geht dieser Thioharnstoff unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O in ein cyklisches Anhydrid über, für welches die Formeln I. u. II. in Betracht kommen. Nach der ersten derselben müſste die Verb. ein Anilidopenthiazolin, mithin eine starke Base sein, während sie im Sinne der zweiten ein Merkaptodihydropyrimidin wäre. Mit letzterem stimmt überein, daſs das Anhydrid sich wie eine

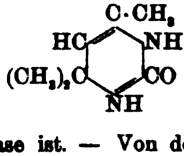
I.



II.



III.



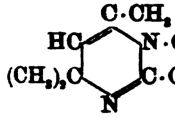
schwache S. verhält, während sein Methyläther eine starke Base ist. — Von dem Diacetonphenylthioharnstoff wurden das *Oxim*, $C_{13}H_{19}N_3SO$ (Krystalle aus A.; F. 152 bis 153°), u. das *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{24}N_4S$ (Krystalle aus A.; F. 169°), dargestellt.

— Das Anhydrid, welches jetzt als *4,6,6-Trimethyl-3-phenyldihydropyrimidyl-2-merkaptan* (II.) zu bezeichnen ist, liefert das Ag-Salz, $C_{13}H_{15}N_2SAg$, als hellgrauen, krystallinischen Nd., der in A. oder W. kl. ist. — Mit CH_3J vereinigt sich der Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff leicht zum Jodhydrat des *4,6,6-Trimethyl-3-phenyldihydropyrimidyl-2-methylsulfids*, $C_{14}H_{18}N_2S \cdot HJ$; glänzende Krystalle aus W., die sich an der Luft allmählich gelb färben und in h. W. oder A. ll. sind. — *Diacetonallylthioharnstoff*, $C_{10}H_{18}N_2OS$, aus Diacetonamin und Allylsenföl; F. 138°; wl. in Ä., W., k. A. — Phenylhydrazon, $C_{16}H_{24}N_4S$, F. 122°. — Das Anhydrid, *4,6,6-Trimethyl-3-allyldihydropyrimidyl-2-merkaptan*, $C_{10}H_{16}N_2S$, bildet sich, wenn man den Thioharnstoff in wss. Suspension mit einem Tropfen Schwefels. kurze Zeit kocht oder ihn vorsichtig einige Grade über den F. erhitzt; glänzende Krystalle aus A.; F. 130°. — Ag-Salz, $C_{10}H_{15}N_2SAg$. — Methyläther, *4,6,6-Trimethyl-3-allyldihydropyrimidyl-2-methylsulfid*, $C_{11}H_{18}N_2S$. Stark basisches Öl; schwerer als W.; Kp_{760}. 159°. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{18}N_2S \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle aus A.

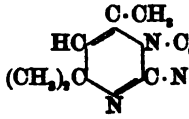
Für den aus cyansaurem Diacetonamin entstehenden *Anhydrodiacetonharnstoff* ergiebt sich im Sinne des voranstehenden die Formel III. eines *4,6,6-Trimethyldihydro-2-pyrimidons*; bei der Einwirkung eines Gemisches von konz. Schwefels. und rauchender Salpeters. geht die Verb. in ein *Trinitroderivat*, $C_7H_9N_2O(NO_2)_3$, über; seideglänzende Nadeln aus Methylalkohol, die beim Erhitzen wie Schießbaumwolle abbrennen; wl. in k. AA., W.; starke, zweibasische S., welche sich in Alkalien und Ammoniak mit dunkelgelber Farbe l. — Ba-Salz, $C_7H_7N_2O(NO_2)_3Ba + 3H_2O$. Rotgelbe Nadeln aus W., die beim Erhitzen heftig explodieren. — Ag-Salz. Braune Krystalle, die in der Wärme noch stärker detonieren, als das Ba-Salz. — Kocht man den Trinitroanhydrodiacetonharnstoff längere Zeit mit wenig W., so geht er in eine *Verbindung* $C_6H_9N_3O_4$ über; schief abgeschnittene Prismen aus W.; F. 214°; nicht explosiv. — Ba-Salz, $(C_6H_8N_3O_4)_2 \cdot Ba + 2H_2O$, zwl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3156—63. 27/11. [13/11.] 1899. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Wilhelm Traube und **Max Schall**, *Über Harnstoff- und Guanidinderivate des Diacetonamins.* Die im vorangehenden Referat beschriebenen cyklischen Thioharnstoffe lassen sich nach den üblichen Methoden nicht entschwefeln; doch gelingt es leicht, die gewünschten Oxypyrimidine aus den direkten Anlagerungsprodd. der Senföle an das Diacetonamin darzustellen. Behandelt man z. B. eine alkoh. Lsg. des Diacetonphenylthioharnstoffs mit gelbem HgO, so erhält man den öligen *Diacetonphenylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, welcher beim Erwärmen mit Eg. in den cyklischen *Anhydrodiacetonphenylharnstoff*, das *4,6,6-Trimethyl-3-phenyl-2-oxydihydropyrimidin* (I.) übergeht; glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 161°; wl. in W.; ll. in konz. Mineralss. — Entschwefelt man den Thioharnstoff bei Ggw. von alkoh. NH_3, so entsteht das *Anhydrodiacetonphenylguanidin* oder *4,6,6-Trimethyl-3-phenyl-2-aminodihydropyrimidin* (II.); Krystalle aus A.; F. 161°;

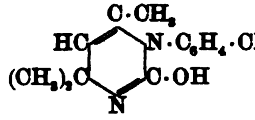
I.



II.

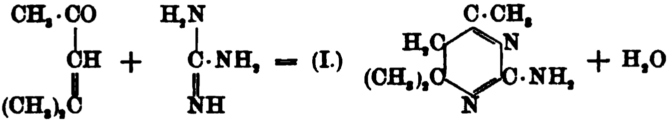


III.

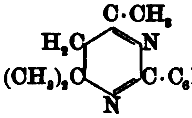


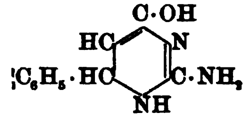
stark basisch; von den Salzen krystallisierte nur das Pt-Doppelsalz, $(C_{13}H_{17}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, gut. — Der aus Diacetonamin und Tolylsenföl bereitete *Diacetontolylthioharnstoff*, $C_{14}H_{20}N_2OS$, schm. bei 168°; wie oben angegeben entschwefelt, lieferte er das *4,6,6-Trimethyl-3-tolyl-2-oxypyrimidin* (III.). Nadeln aus verd. A.; F. 151°; unl. in k. W.; all. in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3174—76. 27/11. [13/11.] 1899. Chem. Abteil. d. pharmak. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Wilhelm Traube und **Rudolf Schwarz**, *Über die Einwirkung von Amidinen auf Mesityloxyd und Phoron.* Den cyklischen Diacetonaminharnstoffen (vergl. die voranstehenden Reff.) analoge Guanidine mufsten aus *Diacetonamin* u. *Cyanamiden* oder, einfacher, aus *Guanidin* und *Mesityloxyd* erhältlich sein. Letztere Rk., welche der Pyrazolinbildung aus Mesityloxyd und Phenylhydrazin (E. FISCHER, KNOEVENAGEL, LIEBIG's Ann. **239**. 194; C. **87**. 953) entspricht, führt nach der Gleichung:

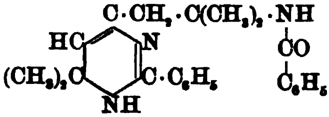


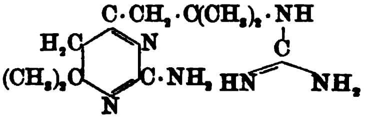
zum *Anhydrodiacetonguanidin* oder *4,6,6-Trimethyl-2-aminodihydropyrimidin* (I.) Wendet man hierbei statt freien Guanidins eine mit der äquivalenten Menge Na-Äthylat versetzte alkoh. Guanidinrhodanatlsg. an, so bildet sich als Additionsprod. *Diacetonguanidin*, $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. — Ähnlich wie Guanidin wirkt *Benzamid* auf Mesityloxyd ein unter B. des *4,6,6-Trimethyl-2-phenyldihydropyrimidins* (II.); auch andere ungesättigte Ketone und Aldehyde lassen sich durch Guanidin oder Benzamid in Pyrimidine überführen; von derartigen Verbb. wurde jedoch bisher nur das Reaktionsprod. aus Guanidin u. Zimmtsäureester, eine schön krytallisierende, in W. wl. Base $C_{10}H_{11}N_3O$ — wahrscheinlich der Konstitution III. — rein erhalten. — Auch das *Phoron* reagiert mit Amidinen, und zwar unter

II. 

III. 

Anlagerung von 2 Mol. Base an seine beiden doppelten Bindungen. Mit Benzamidin entsteht so z. B. zunächst das *Triacetondibenzamidin*, $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$, welches beim Erhitzen NH_3 abspaltet u. in das *4-Benzoylaminoisobutyl-6,6-dimethyl-2-phenyldihydropyrimidin* (IV.) übergeht. Aus Phoron und Guanidin entsteht in ähnlicher Weise zunächst ein *Triacetondiguanidin*, welches alsbald unter Abspaltung von H_2O sich zum *4-Guanidylisobutyl-6,6-dimethyl-2-aminodihydropyrimidin* (V.) kondensiert.

IV. 

V. 

Experimentelles. Nach dem Anwärmen einer Mischung von freiem Guanidin mit weniger, als der molekularen Menge Mesityloxyd tritt eine sehr lebhafte Rk. ein unter B. von *4,6,6-Trimethyl-2-aminodihydropyrimidin* (I.); glänzende, rhombische Tafeln aus wenig W.; F. 145°; Kp_{10}. 210° unter geringer Zers.; sublimiert im Vakuum in fächerförmigen Nadeln; sll. in h. W., w. A., Bzl.; unl. in Ä.; nimmt aus der Luft begierig CO_2 auf. — Das Chlorhydrat ist ungemein hygroskopisch; seine Lsg. rötet die Haut. — Oxalat, F. 238°. — Pikrat, $C_7H_{13}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nädelchen aus W.; F. 246°. — Pt-Salz, $(C_7H_{13}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Mikrokrystallinisches, gelbes Pulver; F. 176—177°; ll. in h. W., swl. in A. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Seideglänzende Nadeln; F. 184°. — Das in Eg. gel. Pyrimidin fixiert 6 Atome Brom; es fallen aus der mit W. verd. Fl. purpurrote, vierseitige Prismen aus, die bei 108° sintern und bei 113° schm. Krystallisiert man dieses Prod. aus W. um, so geht es in gelbliche

Nadeln über, die ebenfalls bei 108° sintern, aber erst bei 137° schmelzen; bei nochmaligem Umkrystallisieren aus W. tritt Zers. ein. Das rote Prod. ist gegen verd. SS. und konz. Alkalien in der Kälte beständig, wird aber von konz. alkoh. NH_3 u. SO_2 zerlegt; in der Wärme tritt Abspaltung von Brom und B. der gelblichen, bei 137° schm. Substanz ein. Beide Körper zeigen die Zus. $C_7H_{14}N_3Br_3$; die roten Prismen enthalten, lose gebunden, noch freies Brom. — Kocht man Base I. mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein öliges Acetylprod., dessen Pt-Salz, $(C_9H_{15}N_3O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, aus h. W. in sternförmig gruppierten Blättchen vom F. 181—182° krystallisiert. — Das *Diacetonguanidin*, dessen Darst. schon weiter oben erwähnt ist, wird nur schwer krystallisiert erhalten; Nädelchen aus wenig W.; F. 163°. — Acetylprod., $C_9H_{17}N_3O_2$. Büschelförmige Nadeln aus W.; F. 157°. — *4,6,6-Trimethyl-2-phenyldihydropyrimidin*, *Anhydrodiacetonbenzamidin* (II.) bildet sich durch Erwärmen von Mesityloxyd mit Benzamidin; kleine Krystallaggregate aus wenig Ä., die bei 83° oberflächlich sintern und bei 91° schm.; aus verdunstendem Methylalkohol scheiden sich grofse, zugespitzte Säulen ab, die unl. in k. W., sonst sll. sind. — Chlorhydrat, $C_{13}H_{16}N_2 \cdot HCl + 2H_2O$. Würfel aus A.; F. 74°; sll. in Salzs., W., A.; unl. in Ä. — Pt-Salz, $(C_{13}H_{16}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Sternförmig angeordnete, rhombische Blättchen aus sehr verd. Salzsäure; F. 193°. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_{13}H_{16}N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2 + 2H_2O$. Breite Nadeln aus sehr verd. Salzs.; F. 179°. — Oxalat. Derbe, rosettenartig angeordnete Blättchen; F. 210—211°. — *Anhydrotriacetondiguanidin (4-Guanidylisobutyl-6,6-dimethyl-2-aminodihydropyrimidin* (V.), durch Erwärmen von Phoron mit Guanidin dargestellt; nebenher entstehen reichliche Mengen eines in Alkali unl. Nebenprod.; Nadeln aus viel W.; F. 174—175°; zieht aus der Luft CO_2 an. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{22}N_6 \cdot 2HCl$. Rhombische Blätter aus Salzs.; glasglänzende Säulen aus verdunstendem W.; F. 269° unter Schwarzfärbung; sll. in W.; fast unl. in A., Ä. — Pt-Salz, $C_{11}H_{22}N_6 \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$. Gelbe Blättchen aus sehr verd Salzs., die sich bei 150° rot färben und sich bei 246° schwärzen, ohne zu schm. — Die Kondensation des Phorons mit Benzamidin verläuft nicht ganz glatt; das primäre Prod. desselben, das *Triacetondibenzamidin*, $C_{22}H_{30}N_4O$, ist eine starke, aus A. durch Lg. fällbare Base vom F. 160°. Mit verd. Salpeters. liefert sie Prismen oder sechsseitige Tafeln vom F. 134°, die in k. W. und verd. Salpeters. fast unl. sind; nimmt man dieses Salz in W. auf und bringt die Lsg. zu raschem Krystallisieren, so fällt ein bei 218° schm. Nitrat, $C_{22}H_{30}N_4O \cdot 2HNO_3$, aus. — Pt-Salz, $C_{22}H_{30}N_4O \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$. Grofse Krystalldrusen, bezw. vierkantige, dünne Blättchen aus W.; F. 263—265° unter Zers. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Krystalle aus W.; F. 269°. — Das *Anhydrotriacetondibenzamidin* oder *4-Benzoylaminoisobutyl-6,6-dimethyl-2-phenyldihydropyrimidin* (IV.) wird in guter Ausbeute erhalten, wenn man molekulare Mengen Phoron und Benzamidin 20 Min. auf 160—170° erhitzt; dicke, vierseitige, zugespitzte Prismen aus A., die bei 203° sintern und bei 212° schm.; fast unl. in k. W. — Chlorhydrat, $C_{22}H_{27}N_3O \cdot HCl + H_2O$. Sechsseitige Prismen aus W., die bei 150° sintern, bei 165° schm. und sich wenige Grade höher unter Gasentw. zersetzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3163—74. 27/11. [13/11.] 1899. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Wilhelm Traube und **A. Eyme**, *Über Additionsreaktionen der Carbodiimide.* Wie Traube (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 191. 2938; C. **98**. I. 604; **99**. I. 21) gezeigt hat, lassen sich aus dem Dicyan und Verbb. vom Typus des Acetessigesters Körper darstellen, welche auf 1 Mol. Dicyan 1 oder auch 2 Mol. des Methylenderivats enthalten. Als die Additionsfähigkeit der Cyanamide in gleicher Richtung geprüft wurde, zeigte es sich, dafs nur die disubstituierten Carbodiimide, $C(:N \cdot R)_2$, einer analogen Rk. fähig sind. Sie vereinigen sich in alkoh. Lsg. schon bei Ggw. einer Spur Na-Äthylat mit den Methylenderivaten zu Amidinen, z. B.:

$$C\lesssim^{N\cdot C_6H_5}_{N\cdot C_6H_5} + CH_2(COOC_2H_5)_2 = C\lesssim^{NH\cdot C_6H_5}_{CH(COOC_2H_5)_2}_{N\cdot C_6H_5}.$$

Im Sinne dieser Gleichung entsteht aus Malonester und Carbodiphenylimid der *Diphenyläthenylamidindicarbonsäureester*, $C_{20}H_{22}N_2O_4$, Nädelchen aus verd. A., F. 167°; unl. in W., sonst ll. — Die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigen auch die folgenden, analogen Verbb.: *Ditolyläthenylamidindicarbonsäureester*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH(COOC_2H_5)_2$, aus Carboditolylimid u. Malonester; Nadeln vom F. 125°. — *Acetyldiphenyläthenylamidincarbonester*, $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO CH_3)\cdot COOC_2H_5$, aus Carbodiphenylimid und Acetessigester, F. 109°. — Die analoge *Ditolylverbindung*, $C_{21}H_{24}N_2O_3$, bildet bei 97° schm. Krystalle. — *Diacetyldiphenyläthenylamidin*, $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH(COCH_3)_2$, aus Acetylaceton und Carbodiphenylimid; Nadeln, F. 150°. — Das homologe *Ditolylderivat*, $C_{20}H_{22}N_2O_2$, schmilzt bei 149°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3176—78. 27/11. [13/11.] 1899. Chem. Abteil. d. pharmakolog. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Henri Vittenet, *Über die aromatischen Carbimide.* Bei der Ausdehnung der früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 586; C. **99**. II. 195) beschriebenen Methode auf Nitroxylidine, Chloraniline, p-Jodaniline, p-Anisidin und Naphtylamine wurden folgende Carbimide und daraus die entsprechenden Carbaminsäureester dargestellt: *Nitro-2-dimethyl-4,6-phenylcarbimid*, $(CO:N)^1\cdot C_6H_2(NO_2)^2(CH_3)_2^{4,6}$, durch Behandeln von Nitro-5-xylidin-1,3,4 mit $COCl_2$ gewonnen, gelbe Nadeln, F. 71—72°, l. in Bzl., Toluol, Ä., Chlf., sd. Lg. — *Nitro-2-dimethyl-4,6-phenylcarbaminsäureäthylester*, $(C_2H_5O_2C\cdot NH)^1\cdot C_6H_2(NO_2)^2(CH_3)_2^{4,6}$, gelbe Prismen, F. 125—126°, wl. in sd. Ä., k. Bzl., zl. in Chlf., swl. in Lg., unl. in k. W., l. in sd. W. — *Nitro-3-dimethyl-4,6-phenylcarbimid*, $(CO:N)^1\cdot C_6H_2(NO_2)^3(CH_3)_2^{4,6}$, gelbe Fl., welche beim Abkühlen auf 0° erstarrt, Kp_{27}. 212—214°. — *Nitro-3-dimethyl-4,6-phenylcarbaminsäureäthylester*, weiße Nadeln, F. 120°, l. in k. Ä., k. Bzl., k. Lg., unl. in k. W., l. in sd. W.

Chlor-4-phenylcarbimid, $(CO:N)^1\cdot C_6H_4\cdot Cl^4$, F. 30—31°, Kp_{45}. 115—117°. — *Chlor-4-phenylcarbaminsäureäthylester*, $Cl^4\cdot C_6H_4(NH\cdot CO_2C_2H_5)^1$. Gelbliche Nadeln oder Blättchen, F. 68°, sll. in Ä., Bzl., Chlf., l. in k. Lg., unl. in k. W., l. in sd. W. — *Chlor-3-phenylcarbimid*, $(CO:N)^1\cdot C_6H_4\cdot Cl^3$, farblose, stechend riechende Fl., Kp_{43}. 113—114°. — *Chlor-3-phenylcarbaminsäureäthylester*, $Cl^3\cdot C_6H_4\cdot(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)^1$, leicht zers. Fl., $Kp_{44.5}$. 200—201°. — *Chlor-2-phenylcarbimid*, $(CO:N)^1\cdot C_6H_4\cdot Cl^2$, farblose, sehr stechend riechende Fl., Kp_{43}. 114—115°. — *Chlor-2-phenylcarbaminsäureäthylester*, $Cl^2\cdot C_6H_4\cdot(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)^1$, farblose Fl., Kp_{42}. 170—172°. — *Jod-4-phenylcarbimid*, leicht zers., angenehm riechende Krystalle, F. 45—46°. — *Jod-4-phenylcarbaminsäureäthylester*, $J^4\cdot C_6H_4\cdot(NH\cdot CO_2C_2H_5)^1$, weiße Nadeln, F. 111—112°, ll. in Ä., unl. in k. W., l. in sd. W. — *Methoxy-4-phenylcarbimid*, $(CO:N)^1\cdot C_6H_4\cdot(OCH_3)^4$, farblose Fl., leicht zers., $Kp_{38.5}$. 132—133°. — *Methoxy-4-phenylcarbaminsäureäthylester*, $(OCH_3)^4\cdot C_6H_4\cdot(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)^1$, weiße Nadeln, F. 63—64°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., wl. in k. Lg., unl. in k. W., l. in sd. W.

α-Naphtylcarbimid läßt sich ebenfalls nach der Hentschel'schen Methode aus *α*-Naphtylamin und $COCl_2$ darstellen, wenn das $COCl_2$ in 20%ig. Lsg. in Toluol angewandt wird. Das erhaltene Reaktionsprod. und der daraus gewonnene *α-Naphtylcarbaminsäureäthylester*, F. 79°, sind mit den von Hofmann dargestellten Verbb. identisch. — *β-Naphtylcarbimid*, $(CO:N)^{\beta}\cdot C_{10}H_7$, weiße Blättchen, F. 55—56°, ll. in Ä., Benzol. — *β-Naphtylcarbaminsäureäthylester*, $C_{10}H_7(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)^{\beta}$, weiße Nadeln, F. 69°, sll. in Ä., Chlf., A., Bzl., unl. in k. W., ll. in sd. W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 952—58. 20/11. 1899. Lab. v. Cazeneuve.) Hesse.

William Mc Pherson, *Über die Natur der Oxyazoverbindungen.* Für die

Oxyazoverbb. sind bisher zwei Formeln aufgestellt worden, nach denen dieselben entweder als wahre Azoverbb. (I.) oder als Chinonhydrazone aufzufassen sind (II.).

$$\text{I. } R{<}^{OH}_{N=N\cdot C_6H_5} \qquad \text{II. } R{<\!\!\!<}^{O}_{N\cdot NH\cdot C_6H_5}$$

Zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist noch nicht mit Sicherheit entschieden worden, und Vf. versucht dies zu erreichen, indem er die alkylierten und acylierten Phenylhydrazone verschiedener Chinone aus der o- u. p-Reihe mit den freien Oxyazoverbb. u. deren Alkyl- u. Acylderivaten vergleicht. Er gelangt zu dem Resultat, dafs alle p-Oxyazoverbb., deren Salze u. Alkyl- u. Acylprodd. als wahre Oxyazoverbb. aufzufassen sind. In der o-Reihe sind die Oxyazoverbb. und deren Acylprodd. als Monhydrazone von o-Diketonen, die Alkylprodd. dagegen als Azoverbb. anzusehen.

p-Chinonbenzoylphenylhydrazon, $O{=}C{<}^{CH=CH}_{CH=CH}{>}C{=}N\cdot N{<}^{COC_6H_5}_{C_6H_5}$. 1,2 g α-Benzoylphenylhdrazinchlorhydrat werden in 300 ccm W. u. wenig Salzs. gel. u. eine Lsg. von 0,5 g Benzochinon in 200 ccm W. zugesetzt. Gelbe, flache Nadeln oder Prismen aus Bzl., F. 171°, wl. in k. Ä. u. A., ll. in Chlf. u. Eg., zll. in Bzl., unl. in Lg. Spaltet sich bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigs. in Benzanilid u. p-Amidophenol. Die soeben beschriebene Verb. erwies sich als isomer, aber nicht identisch mit dem Benzoylderivat, das nach der Baumann'schen Methode aus p-Oxyazobenzol erhalten wird. Dies *Benzoyloxyazobenzol* hat den F. 138° und krystallisiert aus A. in dünnen gelben Platten oder Schuppen (Tschirwinsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 561). Mit konz. Schwefels. oder Kalilauge spaltet es sich in Benzoësäure und p-Oxyazobzl. und mufs die Formel $C_6H_5CO\cdot O\cdot C{<\!\!\!<}^{CH=CH}_{CH-CH}{>\!\!\!>}C\cdot N{=}N\cdot C_6H_5$ haben u. nicht die von Goldschmidt und Brubacher angenommene (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2302 und **25**. 1325). Beide Isomere liefern bei der Verseifung p-Oxyazobenzol. *Chinonacetylphenylhydrazon*, $OC{<}^{CH=CH}_{CH=CH}{>}C{=}N-N{<}^{COCH_3}_{C_6H_5}$, entsteht aus 0,5 g α-Acetylphenylhydrazinchlorhydrat in 25 ccm W. u. 0,4 g Chinon in 30 ccm 10%ig. A. Gelbe Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 118°, ll. in Bzl. und Chlf., zwl. in A. und Ä. Ist isomer, aber nicht identisch mit der Acetylverb. des p-Oxyazobenzols. *Toluchinonbenzoylphenylhydrazon*, $OC{<}^{C(CH_3)=CH}_{CH\text{———}CH}{>}C{=}N-N{<}^{COC_6H_5}_{C_6H_5}$. 0,4 g Toluchinon, gel. in 120 ccm verd. A., werden zur Lsg. von 1 g α-Benzoylphenylhydrazinsulfat in 180 ccm 10%igen A. gegeben. Kleine, gelbe Täfelchen aus Bzl., F. 151°, sll. in Ä. u. Chlf., zwl. in Bzl., A. u. Aceton. Giebt mit alkoh. Kalilauge Benzolazo-o-kresol. Nicht identisch mit der Benzoylverb. des Benzolazokresols. *Thymochinonbenzoylphenylhydrazon*, $OC{<\!\!\!<}^{C(C_3H_7)=CH}_{CH=C(CH_3)}{>}C{=}N\cdot N{<}^{COC_6H_5}_{C_6H_5}$. 4 g α-Benzoylphenylhydrazinsulfat in 350 ccm 14%igem A. werden zur Lsg. von 2 g Thymochinon in 300 ccm 33%igem A. gegeben. Die Verb. wird durch Lösen in k. Bzl. von einem *Nebenprodukt* $C_{15}H_{14}N_2O_2$ (F. 155°) getrennt. Gelbe Platten vom F. 132° aus Bzl.-Lg., sll. in Chlf. und Bzl., zwl. in A., wl. in Ä. Nicht identisch mit *Benzoylbenzolazothymol*, $C_6H_5CO{-}OC{<\!\!\!<}^{C(C_3H_7)-CH}_{CH=C(CH_3)}{>\!\!\!>}C\cdot N : N{-}C_6H_5$, welches mit Benzolazothymol nach der Baumann'schen Rk. entsteht. Rötlichgelbe Nadeln aus A., F. 115°, sll. in h. Benzol und Chloroform, zwl. in Ä. und Lg. *α-Naphtochinonbenzoylphenylhydrazon*, $C_6H_4{<}^{CO\cdot CH=CH}_{\text{————}C=N\cdot N(C_6H_5)COC_6H_5}$. 2 g α-Naphtochinon werden in wenig A. gel., in 1 l W. gegossen, 5 g α-Benzoylphenylhydrazin, gel. in 200 ccm 40%igem A., zugefügt und auf 70—80° erhitzt. Gelbe, seidige Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 161,5°, sll. in Bzl., zwl. in Ä. und A., unl. in Lg. Giebt mit alkoh. Kali Benzolazonaphtol.

Nicht identisch mit der Benzoylverb. des letzteren. Die von GOLDSCHMIDT u. BRUBACHER (l. c.) für die acylierten Derivate dieser Oxyazoverbb. angenommenen Formeln sind also nicht richtig.

Diphenyldibenzyltetrazon, $\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_7\end{matrix}>N\cdot N:N\cdot N<\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_7\end{matrix}$, entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen von Chinon und α-Benzylphenylhydrazinsulfat in wss. Lsg. zusammenbringt. Farblose Rhomboëder aus Bzl.-Lg., F. 145° unter Zers. Ähnlich reagieren α-alkylierte Phenylhydrazine auch auf Toluchinon u. Thymochinon. *α-Naphtochinonmethylphenylhydrazon*, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\cdot CH:CH\\ \diagdown \text{———} C{=}N\cdot N(CH_3)C_6H_5\end{matrix}$. Eine Lsg. von 5 g Naphtochinon in wenig A. wird in 1 l W. gegossen und die Lsg. von 6 g α-Methylphenylhydrazinsulfat in 200 ccm 10%igem A. zugefügt. Lange, amethystfarbige Krystalle aus Bzl.-Lg., welche beim Pulvern metallartigen Glanz zeigen. F. 118,5°, sll. in Bzl. und Chlf., zwl. in A. und Ä., unl. in Lg. Nicht identisch mit dem Methylierungsprodukt des Benzolazonaphtols. *α-Naphtochinonbenzylphenylhydrazon*, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\cdot CH:CH\\ \diagdown \text{———} C:N\cdot N(C_6H_5)CH_2C_6H_5\end{matrix}$. 0,5 g Naphtochinon werden in wenig A. gel., in 300 ccm W. gegossen u. mit der angesäuerten Lsg. von 1 g α-Benzylphenylhydrazinsulfat in 50 ccm 10%igem A. versetzt. Gelbe, dichroitische Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 136°, sll. in Chlf. und Bzl., wl. in A. und Ä. *Benzylbenzolazo-α-naphtol*, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(OCH_2C_6H_5):CH\cdot CH\\ \diagdown \text{————} CH\cdot N:N\cdot C_6H_5\end{matrix}$, entsteht aus 5 g Benzolazonaphtol u. 5 g Benzylchlorid mit Natronlauge in alkoh. Lsg. bei fünfstündigem Erhitzen. Rubinrote, monokline Krystalle, welche beim Pulvern gelb werden, F. 102°, sll. in Bzl., unl. in Lg.

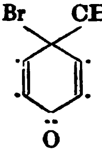
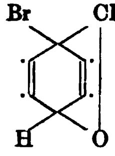
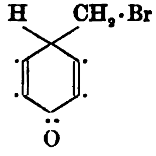
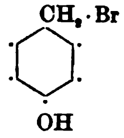
β-Naphtochinonbenzoylphenylhydrazon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO—C{=}N\cdot N(C_6H_5)COC_6H_5\\ CH{=}CH\end{matrix}$, erweist sich dagegen als identisch mit der Benzoylverb. des β-Naphtochinonphenylhydrazons. Es kann demnach sowohl durch Benzoylierung des Naphtochinonphenylhydrazons, als auch aus Naphtochinon u. Benzoylphenylhydrazin dargestellt werden. Gelbe Nadeln vom F. 191°, aus Bzl.-Lg., wl. in A., ll. in Bzl. *Methyl-β-benzolazo-α-naphtol*, $C_6H_4<\begin{matrix}C(OCH_3){=}C—N{=}N\cdot C_6H_5\\ CH\text{———}CH\end{matrix}$, entsteht, wenn man 2 g β-Naphtochinonphenylhydrazon mit 3 g Jodmethyl u. 0,5 g Natrium in alkoh. Lsg. erhitzt. Rötlichgelbe Platten aus A., F. 95°, ll. in Bzl. und h. A. Es muſs die angegebene Konstitution haben, denn es ist nicht identisch mit *β-Naphtochinonmethylphenylhydrazon*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO—C:N(CH_3)C_6H_5\\ CH{=}CH\end{matrix}$. Dies entsteht aus 4 g α-Methylphenylhydrazinsulfat in 500 ccm W. und 50 ccm Eg. und 3 g β-Naphtochinon bei 80°. Gelbe Krystalle aus Bzl.-Lg., F. 134,5°, sll. in Bzl., wl. in h. A.

Das β-Naphtochinonhydrazon ist also ein Chinonderivat und giebt bei der Acylierung Verbb., in denen die Acylgruppe an Stickstoff, bei der Alkylierung dagegen Verbb., in denen die Alkylgruppe an Sauerstoff gebunden ist. Wahrscheinlich zeigen alle o-Oxyazoverbb. ein analoges Verhalten. (Amer. Chem. J. **22**. 364—83. Nov. 1899. Chicago. Kent Chem. Lab.) POSNER.

H. Labhardt und **K. von Zembrzuski**, *Über unsymmetrische disubstituierte Hydrazine.* Die Intensität der Färbung von Aldehydderivaten sekundärer as. Hydrazine wird durch den Eintritt von Nitrogruppen in gleicher Weise erhöht, wie dies nach Unterss. von NOELTING u. HANZLIK bei den Hydrazonen vom Typus $R\cdot CH:N\cdot NHR'$ der Fall ist. Die im Folgenden beschriebenen, meist ll. Hydrazone wurden

aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in alkoh. Lsg. dargestellt. — *p-Nitrobenzylidenmethylphenylhydrazon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Rote Kryställchen aus W., F. 132°; auch durch Methylieren des p-Nitrobenzylidenphenylhydrazons erhältlich. — *m-Nitrobenzylidenmethylphenylhydrazon*, $C_{14}H_{13}N_3O_2$. Rote Krystalle, F. 112°. — *o-Nitrobenzylidenmethylphenylhydrazon*, $C_{14}H_{13}N_3O_2$. Intensiv rote Krystalle, F. 77°. — *o-Oxybenzylidenmethylphenylhydrazon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Weiße Nadeln, F. 71°; Lsg. in alkoh. KOH gelb. — *Nitrobenzylidenäthylphenylhydrazone*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. p-Derivat. Rote Krystalle, F. 131°. — m-Derivat. Rote Krystalle, F. 114°. — o-Derivat. Gelbbraune Nadeln, F. 44°. — *Nitrobenzylidendiphenylhydrazone*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5)_2$. p-Derivat. Gelbbraune Krystalle, F. 131°. — m-Derivat. Gelbbraune Nadeln, F. 119—120°. — o-Derivat. Gelbrote Krystalle, F. 146°. — *o-Oxybenzylidendiphenylhydrazon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5)_2$. Weiße Nadeln, F. 139°. — *α-Methyl-p-tolylhydrazin*. $NH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, wurde durch vorsichtige Reduktion des Monomethylnitroso-p-toluidins mit Zinkstaub in A.-Eg.-Lsg. hergestellt; in W. swl., sonst ll. Öl, das FEHLING'sche Lsg. selbst beim Kochen nur schwach reduziert, sich an der Luft bald dunkel färbt und von konz. Mineralss. zersetzt wird. — Chlorhydrat, $C_8H_{12}N_2 \cdot HCl$, aus der Ä.-Lsg. der Base durch HCl-Gas gefällt und aus A. umkrystallisiert. — *Nitrobenzylidenmethyl-p-tolylhydrazone*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. p-Verb. Rote Krystalle, F. 143°. — m-Verb. Ziegelrote Krystalle, F. 150,5°. — o-Verb. Rote Krystalle, F. 90,5°. — *o-Oxybenzylidenmethyl-p-tolylhydrazon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Schwach gelbliche Nadeln, F. 85—86°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3060—63. 27/11. [6/11.] 1899. Chemieschule. Mülhausen i. E.) STELZNER.

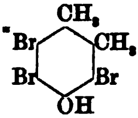
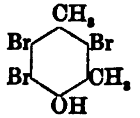
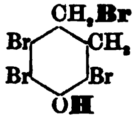
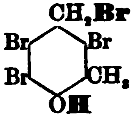
K. Auwers, *Weitere Untersuchungen über die alkaliunlöslichen Phenolbromide.* Für die durch eine außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit mit W., AA., SS. und organischen Basen ausgezeichneten, alkaliunl. Phenolbromide scheint eine einheitliche Formulierung mit Hilfe unserer heutigen Symbole nicht möglich zu sein. Die Gründe, welche gegen das früher von ZINCKE gebrauchte Schema I sprechen, hat der Vf. bereits in einer Abhandlung (LIEBIG's Ann. **301**. 203; C. **98**. II. 104) dargelegt, in welcher er gleichzeitig die Oxydformel II. aufstellte; neuere Unterss., speziell über analoge m-Phenolbromide, haben nun gezeigt, daſs mit II. auch die For-

I.  II.  III.  IV. 

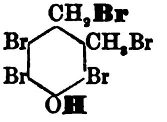
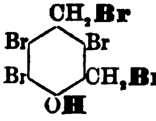
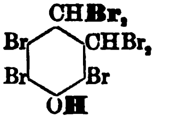
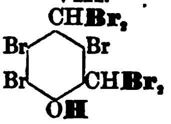
mulierungen III. und IV. in zahlreichen Fällen gleichberechtigt sein dürften. Für das neuerdings (J. pr. Chem. [2] **58**. 441; **59**. 228; C. **99**. I. 255. 844) auch von ZINCKE verwendete Schema III ließe sich mit HENRICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2103; **32**. 668; C. **98**. II. 771; **99**. I. 922) anführen, die Beweglichkeit des tertiären H-Atoms sei dadurch noch besonders erhöht, daſs es sich unter dem Einfluſs zweier doppelter Bindungen befindet. Ferner ist mit diesem Schema, die (allerdings nur mit schlechter Ausbeute erfolgende) B. von Urethanen aus den Phenolbromiden und Phenylcyanat am besten in Einklang zu bringen, sowie die Einw. von Säureanhydriden und -haloiden am leichtesten zu erklären. — Gegen das Vorliegen oxydartiger Körper (II) spricht, daſs die aus Phenolbromiden und Silbernitrit entstehenden Nitroprodd. in zwei Modifikationen zu existieren scheinen, von denen die eine sich mit $FeCl_3$ färbt, die andere nicht; diese Nitrokörper verhalten sich mithin wie die Phenylnitromethane von HANTZSCH u. HOLLEMANN, dürften also den Komplex

$CH_2 \cdot NO_2$ enthalten. — Das Schema IV. scheint für alle Phenolbromide der m-Reihe zutreffend zu sein; doch hängt hier die Beständigkeit der einzelnen Verbb., bezw. ihre Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Alkali viel von der Art der übrigen Substituenten ab; am empfindlichsten gegen Alkali sind unter den Isomeren diejenigen, welche in p-Stellung zum Phenolhydroxyl, also in o-Stellung zur CH_2Br-Gruppe, ein Methyl enthalten; befindet sich dagegen an dem bezeichneten Platz ein negativer Substituent, z. B. Brom, oder ist die p-ständige Methylgruppe negativ, z. B. durch OH oder OCH_3 substituiert, so gelangt man zu in Alkali klar l. Substanzen. Das Halogenatom in der Seitenkette zeigt bei den m-Derivaten normale Beweglichkeit, d. h. es wird gegen OH, OCH_3, $NH \cdot C_6H_5$, u. zwar erst bei längerer Reaktionsdauer ausgetauscht. — Da nun nach der Ansicht des Vf.'s auch die alkaliunl. Phenolbromide echte Phenole sind, so wird man des weiteren schliefsen dürfen, dafs auch in der p- und o-Reihe wahre Phenole vorliegen, deren Unlöslichkeit in Alkali nur darauf zurückzuführen wäre, dafs gleich im Beginn der Auflösung Abspaltung von Halogenwasserstoff unter B. alkaliunl. Prodd. eintritt. — Im Sinne dieser Auseinandersetzungen formuliert Auwers nunmehr alle Phenolbromide als Phenole; in den Konstitutionsformeln kennzeichnet er die abnorm reaktionsfähigen Atome durch fetten Druck und die mit Alkalien sich zwar leicht, jedoch nicht ungewöhnlich schnell umsetzenden Atome durch kursive Typen; durch den ausschliefslichen Gebrauch gewöhnlicher Druckschrift in den Formeln deutet er dagegen an, dafs die betreffende Verb. sich ganz wie ein normales Phenol verhält, d. h. sich klar in Alkali l. und in dieser Lsg. erst allmählich Halogenwasserstoff verliert. — Diese Unterscheidungsmerkmale wurden auch in den folgenden drei Referaten verwendet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2978—87. 27/11. [31/10.] 1899. Univ.-Lab. Heidelberg.) Stelzner.

K. Auwers, *Über Phenolbromide aus as-o-Xylenol und as-m-Xylenol.* Um zu prüfen, ob die bei den Verbb. mit nur einem beweglichen Bromatom vom Vf. festgestellten Gesetzmäfsigkeiten sich auch bei höher bromierten Phenolderivaten wiederfänden, wurden die normalen Tribromsubstitutionsprodd. des as-m- und -o-Xylenols weiter mit Brom behandelt (vgl. die drei folgenden Ref.). Es war zu erwarten, dafs aus *Tribrom-as-o-xylenol* (I.) und *Tribrom-as-m-xylenol* (II.) hierbei zunächst die beiden isomeren Tetrabromide III. und IV. entstehen würden, aus welchen dann

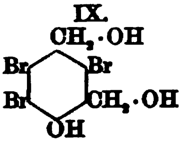
I.  II.  III.  IV. 

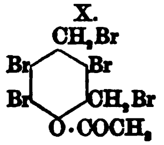
weiterhin die Pentabromide V. und VI., sowie die Heptabromide VII. und VIII. hervorgehen sollten. Wie in den Formeln angedeutet ist, spaltet sich in den beiden Tetrabromiden nur je ein Bromatom leicht ab. Von den Pentabromiden enthält das der o-Reihe nur ein, das der m-Reihe dagegen zwei bewegliche Halogenatome; die

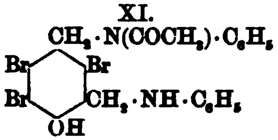
V.  VI.  VII.  VIII. 

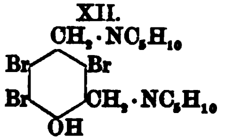
Heptabromide enthalten dementsprechend zwei, bezw. vier reaktionsfähige Bromatome. — Das *Tribrom-p-oxy-o-xylylbromid* (III.) ist von Auwers und H. van de Rovaart (Liebig's Ann. **302**. 99; C. **98**. II. 1023), das isomere *m-Derivat* (IV.) von Auwers und v. Campenhausen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1129; C. **96**. I.

1231), bezw. Auwers u. Ziegler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2348; C. **96**. II. 1033) bereits beschrieben worden.—Das *Tribrom-p-oxy-m-xylylendibromid* (VI.) erhielt Auwers als Nebenprod. bei der Darst. des m-Xylenoltetrabromids; Zincke (J. pr. Chem. [2] **56**. 174; C. **97**. II. 940) und Tripp (Inaug. Dissertat.) zeigten, daſs es mit guter Ausbeute aus Tribrom-m-xylenol und Brom bei 100° erhältlich ist; aus der von W. Hampe (vgl. das folgende Ref.) jetzt durchgeführten genaueren Unters. des Körpers sei hier folgendes hervorgehoben: Durch Kochen mit AA. werden zwei Bromatome leicht gegen Alkoxylgruppen ausgewechselt; die so gewonnenen Derivate lassen

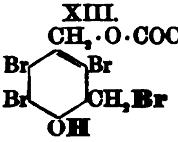
IX.


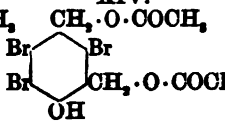
X.


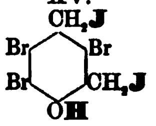
XI.


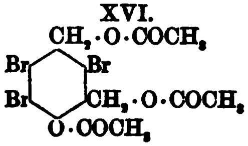
XII.


sich, da sie noch das Phenolhydroxyl enthalten, in Ester und Äther überführen. Behandelt man letztere mil HBr, so bilden sich Ester und Ä. des Tribrom-p-oxy-m-xylylendibromids. — Zum *Tribrom-p-oxy-m-xylylenglykol* (IX.) führt die Einw. von wss. Aceton auf das Pentabromid VI. — Die Umsetzung des Tribrom-p-oxy-m-xylylendibromids mit organischen Basen, wie Anilin und Piperidin, giebt die entsprechenden Amine; geht man hierbei von der Acetylverb. (X.) des Pentabromids aus, so entstehen unter Wanderung der Acetylgruppe in den Ammoniakrest der Base, bezw. unter völliger Abspaltung der Essigs. in wss. Alkali ll. Substanzen, die auch durch

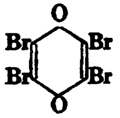
XIII.


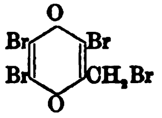
XIV.


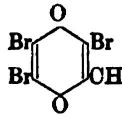
XV.


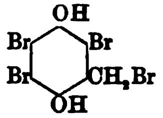
XVI.


Kochen mit Alkalien nicht verändert werden. Anilin ergab in dieser Weise die Verb. XI., Piperidin die Verb. XII., welche zur Sicherstellung der Formel auch aus dem freien Pentabromid und Piperidin dargestellt wurde. [Eine analoge Beobachtung ist von Auwers und Büttner (Liebig's Ann. **302**. 150; C. **98**. II. 1092) beim o-Acetoxy-m,m'-dibrombenzylbromid gemacht worden.] — Bringt man das Tribrom-p-oxy-m-xylylendibromid mit der berechneten Menge Ag- oder K-Acetat in Bz., so entsteht (vgl. Zincke u. Tripp) in schlechter Ausbeute ein alkaliunl. *Monoacetat* vom F. 148—152°, welchem der Vf. (mit Vorbehalt) die Formel XIII. beilegt. — Das von Auwers u. Ziegler (l. c.) durch Einw. von überschüssigem Na-Acetat auf das Pentabromid gewonnene *Diacetat* entsteht auch durch längeres Stehenlassen des

XVII.


XVIII.


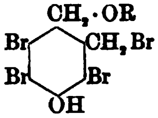
XIX.


XX.


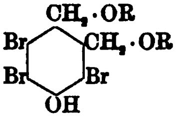
Oxyglykols IX. mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur. Die Verb., wahrscheinlich ein normales Diacetat der Formel XIV., giebt bei der partiellen Verseifung mit verd. Alkali oder wss. Aceton zwei verschiedene *Monoacetyltribromoxyxylylenglykole* mit den FF. 60 und 230—232° von noch nicht aufgeklärter Konstitution. — Durch HBr wird die Diacetylverb. in das Pentabromid zurückverwandelt, bei Anwendung von HJ entsteht das *Tribrom-p-oxy-m-xylylendijodid* (XV.). — Durch

Kochen mit Essigsäureanhydrid haben ZINCKE u. TRIPP das Diacetat in die *Triacetylverbindung* XVI. übergeführt; letztere gewinnt man bequemer durch Kochen des Pentabromids mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat. — Dafs der von ZINCKE durch Erhitzen des Pentabromids mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Substanz die Formel X. eines *Tribrom-p-acetoxy-m-xylylendibromids* zukommt, liefs sich durch die Reduktion desselben beweisen, welche *Tribrom-m-xylenolacetat*, $(CH_3)_2C_6Br_3\cdot O\cdot COCH_3$, ergab; beim Erhitzen mit Eg. + Na-Acetat liefert Verb. X. nicht, wie ZINCKE angegeben hat, ein Diacetat, sondern das Triacetat XVI. — Durch Salpeters. wird das

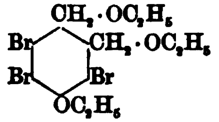
XXI.



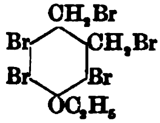
XXII.



XXIII.



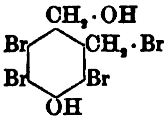
XXIV.



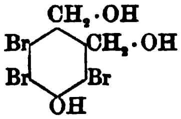
Pentabromid des as-m-Xylenols in *Bromanil* (XVII.), seine Diacetylverb. dagegen in das *Tetrabromtoluchinon* (XVIII.) übergeführt; letzteres ergab mit Zinkstaub + Eg. das *Tribromtoluchinon* XIX. Durch Kochen mit HBr, bei welcher Rk. vielfach Chinone zu den betreffenden Hydrochinonen reduziert werden, gab das Tetrabromtoluchinon ein auffallenderweise in Alkali glatt l. Prod.; sollte diese Verb. thatsächlich — was den Analysenzahlen entsprechen würde — das *Tetrabromtoluhydrochinon* XX. sein, so wäre damit erwiesen, dafs auch Phenole, welche in o-Stellung zum Hydroxyl eine CH_2Br-Gruppe enthalten, entgegen der allgemeinen Regel in Alkali l. sein können.

Das *Pentabromid des as. o-Xylenols* (V.) wird aus dem Tribromid und Brom bei 130° erhalten; es besitzt, wie aus der weiter unten referierten Arbeit von **Auwers** und **R. v. Erggelet** hervorgeht, im Gegensatz zur isomeren Verb. VI. nur **ein** abnorm reaktionsfähiges Bromatom. Beim kurzen Kochen mit AA. liefert es *Äther*

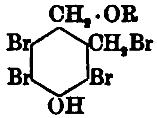
XXV.



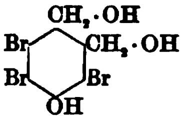
XXVI.



XXVII.



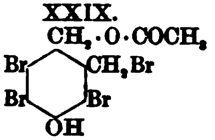
XXVIII.



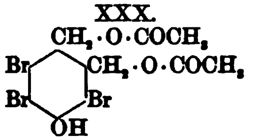
vom Typus XXI., die als echte Phenole sich in verdd. Alkalien glatt lösen; durch längere Einw. sd. AA. bilden sich dagegen *Dialkyläther des Tribrom-p-oxy-o-xylylenglykols* (XXII.); alle diese Verbb. regenerieren mit HBr das Pentabromid; läfst man letztere S. jedoch auf Trialkyläther, z. B. XXIII., einwirken, so erhält man p-Alkyloxyderivate des Tribrom-o-xylylendibromids, z. B. XXIV. — Wss. Aceton erzeugt aus dem Pentabromid zunächst das *Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromhydrin* (XXV.), während andauerndes Kochen des Gemisches, neben vielen Nebenprodd., das *Tribrom-p-oxy-o-xylylenglykol* (XXVI.) ergiebt. Durch Digerieren mit AA. läfst sich das Bromhydrin in Äther der Form XXVII. überführen, während das Glykol bei gleicher Behandlung Dialkyläther vom Typus XXVIII. liefert. In diesem Glykol ist also auch die m-ständige Carbinolgruppe ungewöhnlich leicht ätherifizierbar. — Erwärmt man das Pentabromid mit überschüssigem Na-Acetat + Eg. kurze Zeit, so bildet sich das Monoacetylderivat XXIX., das ein normales Phenol zu sein scheint, da es sich glatt in Alkali löst und von AA. bei kurzem Kochen nicht verändert wird. Das Diacetat XXX. war nicht in reiner Form erhältlich, dagegen konnten die isomere Verb. XXXI. und das Triacetat XXXII. leicht dargestellt werden. Kochendes Essigsäureanhydrid führt das Pentabromid in das fünffach bromierte Monoacetylderivat XXXIII. über

— Das dem Pentabromid entsprechende *Tribrom-p-oxy-o-xylylendijodid* (XXXIV.) läſst sich mit groſser Leichtigkeit aus allen denjenigen Verbb. bereiten, welche mit HBr das Pentabromid liefern. Von den beiden Halogenatomen dieser Substanz ist das zur OH-Gruppe p-ständige äuſserst leicht, das m-ständige dagegen nur schwer beweglich. — Analoge Chlorderivate waren nicht darstellbar, da HCl-Gas z. B. auf die verd. essigsaure Lsg. des Bromhydrins XXV. unter B. der Acetylverb. XXIX.

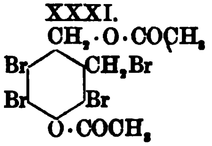
XXIX.



XXX.

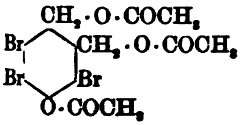


XXXI.

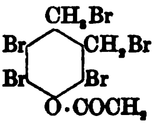


reagierte. — Die Umwandlung des Pentabromids V. u. seiner Derivate in Abkömmlinge des Tetrabromids III. gelang ohne Schwierigkeit, als man zunächst das leicht bewegliche Bromatom durch irgend ein Radikal ersetzte und dann das Halogenatom der Seitenkette mittels Zinkstaub + Essigs. herausnahm; so wurde z. B. das Pentabromid V. über das Bromhydrin XXV. in den *Tribrom-p-oxyxylylalkohol* (XXXV.) und letzterer dann mittels HBr in die Verb. III. übergeführt. Eine derartige partielle Reduktion hochbromierter Phenole dürfte sich in allen Fällen ausführen lassen, wenn die Halogenatome der Seitenketten verschiedene Reaktionsfähigkeit besitzen. —

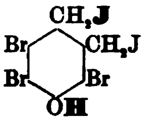
XXXII.



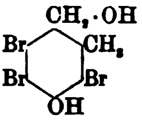
XXXIII.



XXXIV.

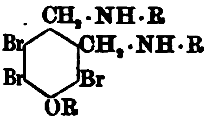


XXXV.

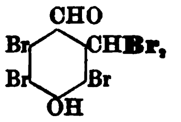


Als das Verhalten der substituierten o-Xylylenbromide gegen aromatische Amine geprüft wurde, zeigte es sich, daſs die von SCHOLTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 414. 627. 1154. 1707; C. **98**. I. 842. 1108; II. 34. 337) am o-Xylylendibromid selbst beobachteten Gesetzmäſsigkeiten hier nicht zu Tage traten; Anilin, wie auch o-Toluidin gaben zweiwertige Basen vom Typus XXXV., Abkömmlinge des Dihydroisoindols lieſsen sich in keinem Falle isolieren. Es scheint demnach, als ob der Ringschluſs nicht nur durch o-Substituenten der Base, sondern auch durch Substituenten des Bromids verhindert werden kann.

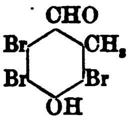
XXXVI.



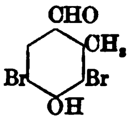
XXXVII.



XXXVIII.



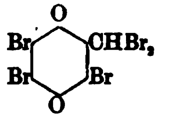
XXXIX.



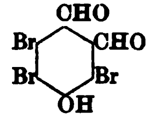
Von den Heptabromiden des as. o- und m-Xylenols (VII. und VIII.) ist letzteres zur Zeit noch unbekannt; das erstere wurde dagegen von VAN DE ROVAART dargestellt und von BURROWS (vgl. das zweitfolgende Ref.) weiter untersucht. In seinem Verh. gleicht es durchaus dem Pentabromid; wie in Formel VII. angedeutet ist, enthält es zwei abnorm bewegliche Bromatome. Von wss. Alkali wird es nicht gel., aber allmählich verändert; durch Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert es unter Verlust von Brom eine Acetylverb., welche sich zum Tribromxylenolacetat reduzieren läſst. Die Einw. von wss. Aceton führt zum *Pentabrom-m-homo-p-oxybenzaldehyd* (XXXVII.), welcher durch Reduktion den *Tribrom-m-homo-p-oxybenzaldehyd* (XXXVIII.) lieferte. Beide Aldehyde waren durch alkal. $KMnO_4$ nicht zur ent-

sprechenden S. oxydierbar, dagegen liefs sich diese Oxydation beim *Dibrom-m-homo-p-oxy-benzaldehyd* (XXXIX.) realisieren. Von Salpeters. wurde der Pentabromaldehyd in das *Pentabromtoluchinon* XL. übergeführt; bei der Einw. von Kalkmilch lieferte er, neben einer gleich zusammengesetzten, ihrer Konstitution nach noch nicht aufgeklärten Verb., den *Tribrom-p-oxy-o-phtalaldehyd* (XLI.) — Digeriert man das Heptobromid mit AA., so erhält man Acetale des fünffach gebromten Aldehyds;

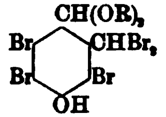
XL.



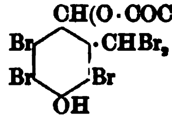
XLI.



XLII.



XLIII.



durch Aufkochen von XXXVII. mit Eg. + Na-Acetat gewinnt man dagegen das Diacetat XLIII., welches weiterhin durch Essigsäureanhydrid in eine Triacetylverb. umgewandelt wurde. Durch HBr werden die Acetale und das Diacetat in den Pentabromaldehyd übergeführt. — Den Schlufs der Arbeit bildet eine Tabelle, in welcher die Rk.-Prodd. der beiden Pentabromide V. und VI. und des Heptabromids VII. mit Na-Acetat, Methylalkohol und wss. Aceton zusammengestellt sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2987—3005. 27/11. [31/10.] 1899. Univ.-Lab. Heidelberg.) Stelzner.

K. Auwers u. W. Hampe, *Über das Pentabromid des as.-m-Xylenols.* (Theoretisches und Konstitutionsformeln vgl. im voranstehenden Ref.) Das *Tribrom-p-oxy-m-xylylendibromid,* $C_6Br_3(OH)(CH_2 \cdot Br)_2$ (VI.), erhält man zu 90% der Theorie durch zehnstündiges Erhitzen von reinem Tribrom-m-xylenol mit der fünffachen Menge Brom auf 100°; es schm. nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eg. bei 172°. — *Monoacetylverbindung,* $C_6Br_3(O \cdot COCH_3)(CH_2 \cdot Br)_2$ (X.), durch einstündiges Kochen des Bromids mit Essigsäureanhydrid dargestellt; schm., mehrfach aus Eg. umkrystallisiert, bei 180°; Nadeln; ll. in Bzl., Aceton; zwl. in Eg., A.; wl. in Lg.; liefert, mit wenig Eg. + Zinkstaub reduziert, die *Acetylverbindung des Tribrom-m-xylenols,* $C_6Br_3(CH_3)_2 \cdot O \cdot COCH_3$, glänzende Prismen (aus verd. Essigs.) vom F. 115—116°. — Das *Diacetat,* $C_6Br_3(OH)(CH_2 \cdot O \cdot COCH_3)_2$ (XIV.), vom F. 172° löst sich in verd. Alkali und wird von diesem bei längerer Einw. als ein amorphes, rotes Pulver übergeführt, welches sich, ohne zu schm., oberhalb 200° allmählich zers. und in Bzl. und Lg. unl., in A. wl. ist. Diese rote Verb. ist vielleicht ein *polymeres Tribromoxyxylylenglykol,* $[C_6Br_3(OH)(CH_2 \cdot OH)_2]_x$, bezw. das Anhydrid eines solchen; sie entsteht auch, wenn man das Diacetat mit überschüssigem NH_3 behandelt. — Leitet man in die w. Bzl.-Lsg. des Diacetats HJ ein, so scheiden sich rosettenförmige Nadeln des *Tribrom-p-oxy-m-xylylendijodids,* $C_6Br_3(OH)(CH_2 \cdot J)_2$ (XV.), aus, F. 182—183°; ll. in Ä., Aceton, schwerer in Bzl., Eg., Lg.; unl. in wss. Alkali. — *Monoacetyltribrom-p-oxy-m-xylylenglykol,* $C_6Br_3(OH)(CH_2 \cdot OH)(CH_2 \cdot O \cdot COCH_3)$ (I.), vom F. 60°, entsteht durch Einw. der äquimolekularen Menge 2%ig. wss.-alkoh. NaOH auf das Diacetat; krystallin. Pulver aus PAe., bezw. gelbliche, glänzende Blätter; sll. — (II.) vom F. 230—232°; bildet sich aus dem Diacetat in wss. Acetonlsg.; Krystalle aus Lg., die sich bei etwa 170° verändern und bei der angegebenen Temperatur schm.; ll. in Eg.; mäfsig l. in Bzl., AA.; wl. in Lg. — Das aus dem Diacetat durch Kochen mit Eg. + Na-Acetat hervorgehende *Triacetat,* $C_6Br_3(O \cdot COCH_3)(CH_2 \cdot O \cdot COCH_3)_2$ (XVI.), schm. bei 98—99°; es ist auch aus dem Tribrom-p-acetoxy-m-xylylendibromid durch sechsstünd. Kochen mit Eg. + Na-Acetat zugänglich. — *Tribrom-p-oxy-m-xylylenglykol,* $C_6Br_3(OH)(CH_2 \cdot OH)_2$ (IX.), wird am besten durch Einw. von k. wss. Aceton auf das Pentabromid VI. dargestellt; Nadeln aus viel Bzl., F. 145—146°; ll. in A., Ä., Aceton, Eg.; wird von k. Essigsäureanhydrid innerhalb 2 Tagen in das Diacetat vom F. 172° umgewandelt; seine Äther entstehen durch Kochen des Pentabromids mit AA. — *Dimethyläther,*

$C_6Br_3(OH)(CH_2\cdot OCH_3)_2$, F. 93—94°. — Acetylverb., $C_6Br_3(O\cdot COCH_3)(CH_2\cdot OCH_3)_2$. Glänzende Nadeln aus Methylalkohol, F. 105°; ll. — Durch Einw. von Na, Methylalkohol und CH_3J auf den Dimethyläther bei 100—120° entsteht der *Trimethyläther des Tribrom-p-oxy-m-xylylenglykols*, $C_6Br_3(OCH_3)(CH_2\cdot OCH_3)_2$; Nädelchen aus Methylalkohol, F. 95—96°; ll.; HBr spaltet zwei Methoxylgruppen ab unter B. des *Tribrom-p-methoxy-m-xylylendibromids*, $C_6Br_3(OCH_3)(CH_2Br)_2$ (X.); Nädelchen aus Eg. oder Methylalkohol, F. 165—168°; zll. — *Tribrom-p-oxy-m-xylylendianilid*, $C_6Br_3(OH)(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$, aus dem Pentachlorid u. Anilin in Bzl. gewonnen; gelbliches, krystallinisches Pulver aus abs. A. + wenig $CHCl_3$, F. 118—121°; ll. in $CHCl_3$, Bzl.; zwl. in A.; das Bromhydrat ist in k. W. unl. — Acetylverb., $C_6Br_3(OH)(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(COCH_3)\cdot C_6H_5$ (XI.); Nädelchen aus A. + Bzl., F. 209°; ll. in $CHCl_3$; mäfsig l. in Bzl., A., Eg.; wl. in Lg.; ll. in Alkalien; giebt durch 1—2-stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid die Diacetylverb., $C_6Br_3(O\cdot COCH_3)(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(COCH_3)\cdot C_6H_5$. Nädelchen aus Lg. + wenig $CHCl_3$, F. 116—118°; ll. in A., Bzl.; wl. in Lg.; unl. in Alkalien; geht beim Kochen mit Alkali in das Acetat vom F. 209° über. — *Tribrom-p-oxy-m-xylylendipiperidid*, $C_6Br_3(OH)(CH_2\cdot NC_5H_{10})_2$ (XII.), aus dem Pentabromid oder Pentabromacetat (F. 180°) und Piperidin in Bzl.; krystallinisches, ll. Pulver aus Lg., F. 115—117°; wird von verd. wss. Alkali leicht aufgenommen. — $HgCl_2$-Doppelsalz, krystallinisches Pulver, F. 235°. — Die Oxydation des Pentabromids mit Salpeters. liefert *Bromanil*, $C_6Br_4(:O)_2$ (XVII.), während das Diacetat vom F. 172°, sowie das oben erwähnte Monoacetat vom F. 60° bei gleicher Behandlung das *2,5,6-ω-Tetrabromtoluchinon*, $C_6Br_3(CH_2Br)(:O)_2$ (XVIII.), ergeben; glänzende, gelbe Krystalle aus A., F. 258—259°; ll. in Bzl., Aceton; mäfsig l. in Eg.; wl. in A., Lg.; wird von Zinkstaub + Eg. zum *Tribromtoluchinon*, $C_6Br_3(CH_3)(:O)_2$ (XIX.), vom F. 236° reduziert. — Kocht man das Tetrabromchinon mit Eg. + HBr, so entsteht eine in verd. Alkali l. Verb., welche wahrscheinlich das *2,5,6-ω-Tetrabromhydrotoluchinon*, $C_6Br_3(CH_2Br)(OH)_2$ (XX.), ist; bräunliche Nadeln aus Eg., F. 226—227°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3005—16. 27/11. [31/10.] 1899. Univ.-Lab. Heidelberg.)

Stelzner.

K. Auwers und **R. Freiherr von Erggelet**, *Über das Pentabromderivat des as.-o-Xylenols.* (Theoretisches und Konstitutionsformeln vgl. S. 34 in der Arbeit von Auwers.) Zur Darst. des *Tribrom-p-oxy-o-xylylendibromids*, $C_6Br_2(OH)(CH_2Br)_2$ (V.), erwärmt man ein Gemisch von 5 g Tribrom-o-xylenol und 25 g Brom im Rohr innerhalb 3—4 Stdn. auf 130° und erhält dann die Temperatur noch 7 Stdn. auf dieser Höhe; glänzende Nadeln aus Eg.; F. 149—150°; ll. in h. Eg., Essigester, Bzl., Xylol; wl. in Lg.; wird von wss. Alkali nicht gel., doch leicht verändert. — Die Monoacetylverb., $C_6Br_3(CH_2Br)_2\cdot O\cdot COCH_3$ (XXXIII.), entsteht, wenn man das Bromid etwa 1 Stunde mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid kocht; feine, oft kugelförmig verwachsene Nadeln aus Eg.; F. 127—128°; wl. in h. A., Lg., leichter in anderen h. Solvenzien; wird von Zinkstaub + Eg. zum *Tribrom-p-acetoxy-o-xylol*, $C_6Br_3(CH_3)_2\cdot O\cdot COCH_3$, reduziert, welches aus Eg. in kleinen, stark glänzenden, ll. Prismen anschiefst, die auch aus Tribrom-o-xylenol und Essigsäureanhydrid erhalten werden. — Der *Methyläther des Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromhydrins*, $C_6Br_3(OH)(CH_2Br)\cdot CH_2\cdot OCH_3$ (XXI.), bildet sich beim kurzen Kochen des Pentabromids mit Methylalkohol; rosettenförmige Nädelchen aus Eg. oder Methylalkohol; F. 132—133°; ll., aufser in Lg.; wird von verdd. Alkalien leicht und klar gel., doch in dieser Lsg. bald verändert. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid giebt der Ä. eine Monoacetylverb., $C_6Br_3(O\cdot COCH_3)(CH_2Br)(CH_2\cdot OCH_3)$; zentrisch angeordnete Nadeln, die unscharf zwischen 80 und 90° schm.; durch einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat wird dagegen eine Diacetylverb., $C_6Br_3(O\cdot COCH_3)(CH_2\cdot O\cdot COCH_3)(CH_2\cdot OCH_3)$ gewonnen, glänzende, ll. Nädelchen aus A. vom F. 101—102°. — Zur Bereitung des *Äthyläthers des Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromhydrins*, $C_6Br_3(OH)(CH_2Br)(CH_2\cdot OC_2H_5)$,

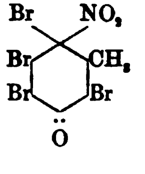
kocht man das Pentabromid 1/4 Stunde mit der fünffachen Menge absol. A.; schiefwinkelige Prismen aus Eg.; F. 124—125°; ll. in k. Ä., Bzl., h. A., $CHCl_3$; sl. in Eg.; wl. in Lg. — Diacetylverb., $C_6Br_3(O\cdot COCH_3)(CH_2\cdot O\cdot COCH_3)(CH_2\cdot OC_2H_5)$. Glänzende Blättchen aus Lg.; F. 105—107°; ll. — *Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromhydrin*, $C_6Br_3(OH)(CH_2Br)(CH_2\cdot OH)$ (XXV.), wird am besten dargestellt, indem man 10 g Pentabromid in 50 ccm k. Aceton l., W. bis zur Trübung hinzufügt, verschlossen über Nacht aufbewahrt und dann an der Luft verdunsten läfst; Nadeln aus Bzl.; F. 166—167°; ll., aufser in Lg.; glatt l. in verdd. Alkalien; wird durch Kochen mit AA. in seine Äther (siehe oben) übergeführt. — Das *Tribrom-p-oxy-o-xylylenglykol*, $C_6Br_3(OH)(CH_2\cdot OH)_2$ (XXVI.), ist nicht bequem zugänglich; durch andauerndes Kochen des Bromhydrins mit Aceton und W. wurde es, neben einem Anhydrid (?) vom F. 128—133° und anderen Körpern erhalten; Kryställchen aus Bzl.; F. 185°; durch Einleiten von HBr in seine, auf 100—110° erhitzte Eg.-Lsg. ging es in das Pentabromid zurück; durch andauerndes Kochen mit AA. liefsen sich beide Carbinolhydroxyle ätherifizieren. — *Dimethyläther*, $C_{10}H_{11}O_3Br_3$. Krystallinisches Pulver; F. 157°; ll., aufser in Lg. — Der *Diäthyläther*, $C_{12}H_{15}O_3Br_3$, wird bequemer, als auf dem angegebenen Wege aus dem obigen Monoäthyläther des Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromhydrins durch vierstündiges Erhitzen mit der fünffachen Menge absol. A. auf 125—130° oder analog aus dem Pentabromid durch sechs- bis siebenstündiges Erhitzen mit 10 Tln. A. auf 130—140° bereitet; derbe Prismen und Würfel aus A.; F. 94°; ll. — Digeriert man den Diäthyläther in A. mit C_2H_5J und Natron, so bildet sich der ölige *Triäthyläther*, $C_6Br_3(OC_2H_5)(CH_2\cdot OC_2H_5)_2$, welcher durch Einw. von HBr auf seine essigsaure Lsg. bei 100—110° in den *Äthyläther des Tribrom-p-oxy-o-xylylendibromids*, $C_6Br_3(OC_2H_5)(CH_2Br)_2$ (XXIV.), übergeführt wird; perlmutterglänzende Nadeln aus Eg.; F. unscharf 108—114°; zwl. in h. Eg., Lg., sonst ll. — *Monoacetylverb. des Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromhydrins*, $C_6Br_3(OH)(CH_2Br)(CH_2\cdot O\cdot COCH_3)$ (XXIX.), bildet sich durch 10—15 Minuten langes Kochen äquimolekularer Mengen Pentabromid und Na-Acetat in konz. essigsaurer Lsg., ferner aus dem Bromhydrin, wenn man es vier bis fünf Stunden mit Eg. kocht oder in seine 50—60° w. Eg.-Lsg. HCl-Gas einleitet; Nadeln aus Eg.; F. 154—155°; ll. in Ä., Aceton, Bzl., schwerer in Eg., Lg. — Die Angabe von WOLFF, dafs diese Verb. beim kurzen Kochen mit A. in dem Monoäthyläther des Bromhydrins übergeht, ist nicht zutreffend; die Substanz wird von sd. A. nicht angegriffen; in verd. alkal. Lsg. wird sie dagegen leicht verändert; mit Phenylcyanat giebt sie ein Urethan $C_{16}H_{13}O_4NBr_4$, wl. Prismen vom F. 193°. — Zur Darst. der *Diacetylverbindung des Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromhydrins*, $C_6Br_3(O\cdot COCH_3)(CH_2Br)(CH_2\cdot O\cdot COCH_3)$ (XXXI.), kocht man das Monoacetat oder auch das Bromhydrin mit Essigsäureanhydrid; verfilzte Nädelchen aus A. oder Lg.; F. 116°; zl. in A., Eg., Lg.; ll. in Bzl. — Behufs Gewinnung der *Triacetylverbindung des Tribrom-p-oxy-o-xylylenglykols*, $C_6Br_3(O\cdot COCH_3)(CH_2\cdot O\cdot COCH_3)_2$ (XXXII.), kann man die Monoacetylverb. vom F. 127° oder das Phenolglykol vom F. 185° mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat kochen, bezw. das bei 116° schm. Diacetat mit Ag-Acetat in Eg. erwärmen; Nädelchen aus Methylalkohol oder Lg.; F. 133—134°; zwl. in den genannten Solvenzien, sonst ll.

Tribrom-p-oxy-o-xylylendi-o-toluidid, $C_6Br_3(OH)(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$ (XXXVI.), aus dem Pentabromid und o-Toluidin in k. Bzl.; seidenglänzende Nadeln, bezw. krystallinisches Pulver aus A. oder Bzl.; F. 153°; ll. in h. A., Eg., verd. Alkali. — o-Äthyläther, $C_{24}H_{25}ON_2Br_3$, durch sechsstündiges Erwärmen des Tribrom-p-äthoxy-o-xylylendibromids mit o-Toluidin in Bzl. dargestellt; krystallinisches Pulver aus A.; F. 121—123°; wl. — *Tribrom-p-oxy-o-xylylendianilid*, $C_6Br_3(OH)(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$, aus dem Pentabromid und Anilin in Bzl.; lichtbraunes, ll. Pulver ohne bestimmten . — Äthyläther, $C_{22}H_{21}ON_2Br_3$. Gelbes, leicht verharzendes Pulver. — Das analoge *p-Toluidinderivat*, $C_{24}H_{25}ON_2Br_3$, ist ebenfalls amorph. — *Tribrom-p-oxy-anilino-o-*

xylylalkohol, $C_6Br_3(OH)^4(CH_2\cdot OH)^1(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)^2$, wurde durch fünf- bis sechsstündiges Erwärmen des Bromhydrins XXV. mit Anilin in Bzl. erhalten; Nädelchen aus Bzl.; F. 171° unter Zers.; ll. in Alkalien; l. in h. A., Bzl., Eg.; unl. in Lg. — Triacetylverb., $C_6Br_3(O\cdot COCH_3)(CH_2\cdot O\cdot COCH_3)\cdot CH_2\cdot N(COCH_3)\cdot C_6H_5$. Derbe Prismen aus Eg.; F. 179—181° unter Zers.; unl. in Alkalien; ll. in Bzl., h. A., Aceton, Essigs.; liefert bei kurzem Kochen mit Anilin das obige Tribrom-p-oxy-o-xylylendianilid. — *Tribrom-p-oxy-o-xylylendijodid*, $C_6Br_3(OH)(CH_2J)_2$ (XXXIV.), wird am besten durch Sättigen der auf 90—100° erwärmten Eg.-Lsg. des Tribromoxyxylylenbromhydrins mit HJ dargestellt, bildet sich auch in gleicher Weise aus dem Pentabromid V., der Monoacetylverb. vom F. 154—155° und dem Oxyd (?) vom F. 128 bis 133°; derbe Krystalle; F. 165—166°; giebt an h. Eg. leicht etwas Jod ab. — Acetylverb., $C_6Br_3(O\cdot COCH_3)(CH_2J)_2$. Kryställchen aus Lg.; F. 142°; ll., aufser in Lg. — *Tribrom-p-oxy-o-xylylenjodhydrin*, $C_6Br_3(OH)(CH_2\cdot OH)(CH_2J)$, durch Erwärmen des Dijodids mit wss. Aceton bereitet; krystallinisches Pulver aus Aceton; ll. in Alkalien, h. Aceton, Ä., Bzl.; wl. in Lg. — Der *Äthyläther*, $C_6Br_3(OH)(CH_2J)(CH_2\cdot OC_2H_5)$, entstand, als 1 g Dijodid mit 50 ccm absol. A. 20 Minuten gekocht wurde; bräunliche Drusen aus Lg.; F. 110—111°; ll., aufser in Lg. — Monoacetylverb., $C_6Br_3(OH)(CH_2J)(CH_2\cdot O\cdot COCH_3)$, durch Kochen des Dijodids mit Eg. + Na-Acetat hergestellt; Kryställchen aus Eg., die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 185—190° schm.; verändert sich in der alk. Lsg. rasch. — *Tribrom-p-oxy-o-xylylalkohol*, $C_6Br_3(OH)(CH_3)(CH_2\cdot OH)$ (XXXV.), bildet sich durch Reduktion des Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromhydrins mit Zinkstaub + Eg., wird aber vorteilhafter durch Verseifen seines Diacetylprod. mit alkoh. KOH bereitet; seidenglänzende Nadeln aus Bzl., die sich unter Wasserabspaltung zwischen 170° und 180° verflüssigen; ll. in Ä., Eg.; wl. in Bzl., Xylol. — Die Diacetylverb., $C_6Br_3(O\cdot COCH_3)(CH_3)(CH_2\cdot O\cdot COCH_3)$, ist aus der Diacetylverb. des Bromhydrins mit Zinkstaub und Eg. erhältlich; seidenglänzende Nadeln; F. 135—137°; zll. — Monoacetylverb., $C_6Br_3(OH)(CH_3)(CH_2\cdot O\cdot COCH_3)$, aus der Monoacetylverb. XXIX. mit Zinkstaub + Eg.; Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen aus Eg.; F. 140—142°; aus der Lsg. in verd. Alkali fällen SS. hochschm. Prodd.; alkoh. KOH liefert einen alkalilösl. Körper vom F. 117°. — Durch Einleiten von HBr in die auf 100—110° erwärmten Lsgg. des Oxyalkohols und seiner Acetylderivate gewinnt man das *Tribrom-p-oxy-o-xylylbromid*, $C_6Br_3(OH)\cdot(CH_3)(CH_2Br)$ (III.), leicht rein in Gestalt silbergrauer Nadeln vom F. 173°. — Läfst man HBr auf die essigs. Lsg. des Diacetats bei 50° reagieren, so bildet sich die Acetylverb. des Tetrabromids, $C_6Br_3(O\cdot COCH_3)(CH_3)(CH_2Br)$; Nadeln vom F. 138 bis 140°. — Umgekehrt kann man das Tetrabromid durch Einw. von wss. Aceton in den Tribrom-p-oxy-o-xylylalkohol zurückverwandeln. — Durch $^1/_2$ stündiges Kochen dieses A. mit verd. Salpeters. oder gleiche Behandlung seiner Diacetylverb. mit konz. S. erhält man das *Tribromtoluchinon* $C_6Br_3(CH_3)(:O)_2$ (XIX), das sich aus h. A. in goldgelben, schillernden Blättchen vom F. 233—235° abschied. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3016—33. 17/11. [31/10.] 1899. Univ.-Lab. Heidelberg.) Stelzner.

K. Auwers und **H. Burrows**, *Über das Heptabromderivat des as-oXylenols.* (Theoretisches und Konstitutionsformeln s. S. 34 in der Abhandlung von Auwers.) Erhitzt man Tribrom-o-xylenol mit der fünffachen Menge Brom 6 Stunden auf 190°, so bildet sich zu etwa 60 % der Theorie das *1',1',2',2',3,4,6-Heptabrom-as-o-xylenol*, $C_6Br_3(OH)(CHBr_2)_2$ (VII); glänzende Nadeln aus Eg.; F. 199°; wl. in Eg., Lg., sonst ll.; wird von Alkalien nicht gel., bei längerem Stehen jedoch verändert. — Beim einstündigen Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverb. $C_6Br_3(O\cdot COCH_3)(CHBr_2)_2$; glänzende Nadeln aus Xylol, die unscharf bei 193° schm.; ll. in h. Bzl., Xylol; wl. in Eg., A., Essigester, Lg.; wird von Zinkstaub + Eg. zum *Tribromxylenolacetat*, $C_6Br_3(CH_3)_2(O\cdot COCH_3)$, reduziert. — Durch Kochen des Heptabromids mit AA. bis

zur Lsg. bilden sich Acetale vom Typus XLII. — *Dimethylacetal des Pentabrom-m-homo-p-oxybenzaldehyds* (*1',1',3,4,6-Pentabrom-2',2'-dimethoxy-o-xylenol*), $C_6Br_3(OH)(CHBr_2)\cdot CH(OCH_3)_2$. Glänzende Kryställchen aus Lg.; F. 116—118°; M., aufser in Lg. — *Diäthylacetal*, $C_6Br_3(OH)(CHBr_2)\cdot CH(OC_2H_5)_2$. Prismen aus Aceton + Lg.; F. 143°; ll., aufser in Lg. — Diese Acetale werden von SS. leicht gespalten, bezw von alkoh. HBr in den weiter unten beschriebenen, fünffach bromierten Aldehyd übergeführt. — Das *1',1',3,4,6-Pentabrom-p-oxy-o-xylylendiacetat*, $C_6Br_3(OH)(CHBr_2)\cdot CH(O\cdot COCH_3)_2$, (XLIII) entsteht, wenn man das Heptabromid in Eg.-Lsg. 4 Min. mit Na-Acetat kocht; wasserhelle Tafeln aus Lg.+Eg.; F. 155°; ll., aufser in Lg.; wird von verdd. Alkalien aufgenommen und rasch zum Pentabromoxyaldehyd verseift; k. wss. Aceton und sd. AA. wirken dagegen nicht ein; Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert die *Triacetylverb.*, $C_6Br_3(CHBr_2)(O\cdot COCH_3)\cdot CH(O\cdot COCH_3)_2$, glänzende Prismen aus A., die bei 132—133° schm. und, aufser in A., zll. sind. — Der *1',1',3,4,6-Pentabrom-m-homo-p-oxybenzaldehyd*, $C_6Br_3(OH)(CHBr_2)\cdot CHO$ (XXXVII), ist direkt aus dem Heptabromid und wss. Aceton erhältlich, wird aber am besten durch Kochen der weiter oben beschriebenen Acetale mit Eg. dargestellt; Nädelchen aus Eg.; F. 168°; ll. in Essigester, Bzl., Xylol; mäfsig l. in Eg.; swl. in Lg.; setzt man den Lsgg. des Aldehyds in verdd. Alkalihydroxyden oder -carbonaten einige Tropfen KOH oder NaOH zu, so fallen die wl. Alkalisalze aus. Die Darst. eines Oxims, Hydrazons oder Azins gelang nicht. — Acetylverb., $C_6Br_3(O\cdot COCH_3)(CHBr_2)\cdot CHO$. Prismen aus Eg.; F. 150°; wl. in A., Lg., sonst ll. — Durch Erwärmen mit 10—15 Tln. Salpeters. der D. 1,4 ging der Aldehyd in das *1',1',3,4,6-Pentabromtoluchinon*, $C_6Br_3(CHBr_2)(:O)_2$, über; gelbe Prismen aus Eg.; F. 160°; wl. in A., Ä., Lg., sonst zll. — Durch Zinkstaub + Eg. wird der bromreichere Aldehyd in den *Tribrom-m-homo-p-oxybenzaldehyd*, $C_6Br_3(OH)(CH_3)\cdot CHO$ (XXXVIII) übergeführt; Nadeln aus wenig Bzl.; F. 187—188°; wl. in Lg., sonst zll., auch in verd. NaOH. — Benzoylverb., $C_6Br_3(O\cdot COC_6H_5)(CH_3)\cdot CHO$, nach Einhorn und Hollandt (Liebig's Ann. **301**. 95; C. **98**. II. 425) in Pyridinlsg. gewonnen; Prismen aus Eg.; F. 167—168°; ll. in A., Bzl.; mäfsig l. in Eg.; wl. in Lg. — Mit salzs. Hydroxylamin gab der Tribromaldehyd in 10%ig. NaOH leicht das *Oxim* $C_8H_6O_2NBr_3$; bräunliche Nadeln aus Eg.; F. 207°; ll. in Ä., w. A.; zl. in Eg., Bzl., Xylol; wl. in Lg. — Von Salpeters. wurde der Aldehyd zum *Tribromtoluchinon*, $C_6Br_3(CH_3)(:O)_2$, vom F. 234° oxydiert. — Bromiert man den aus m-Kresol, Blaus. und Salzs. in Ggw. von $AlCl_3$ nach Gattermann und Berchelmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1765; C. **98**. II. 427) entstehenden m-Homo-p-oxybenzaldehyd, so bildet sich unter verschiedenen Bedingungen der *4,6-Dibrom-m-homo-p-oxybenzaldehyd*, $C_6HBr_2(OH)(CH_3)\cdot CHO$ (XXXIX); Nädelchen aus Eg.; F. 161—162°; zll. — Oxim, $C_8H_7O_2NBr_2$. Nadeln aus A.; F. 197°; ll. in Ä.; wl. in A., Eg., Bzl., Lg. — In 5%ig. NaOH wird der Aldehyd von $KMnO_4$ zur *4,6-Dibrom-p-oxy-o-toluylsäure*, $C_6HBr_2(OH)^5(CH_3)^1(COOH)^2$, oxydiert; Nädelchen; F. 232°; ll. in h. A., Eg.; wl. in Ä., Bzl., Lg. — Erhitzt man den Dibrom-m-homo-p-oxybenzaldehyd mit Brom 6—7 Stunden im Rohr auf 100°, so entsteht das *2,3,4,6-Tetrabrom-m-kresol*, $C_6Br_4(OH)^3CH_3)^1$; diese von Bodroux (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1282; C. **98**. I. 1294) aus m-Kresol und Brom in Ggw. von $AlBr_3$ dargestellte Verb. bildete sich auch, als man bei Zimmertemperatur feuchtes Brom auf as-o-Xylenol einwirken liefs; dünne Nadeln aus Eg., F. 194°; ll. in A., Ä., Eg., Bzl., Alkalien; wl. in Lg. — Acetylverb., $C_6Br_4(O\cdot COCH_3)\cdot CH_3$. Glänzende Nädelchen aus Lg.; F. 165—166°; mäfsig l. in Eg., sonst ll. — Benzoylverb. $C_6Br_4(O\cdot COC_6H_5)\cdot CH_3$. Glänzende Blättchen aus Eg.; F. 153—154°; etwas schwerer l., als das Acetylprod. — Erhitzt man das Tetrabrom-m-kresol mit Salpeters. der D. 1,4, so geht es in das Tribromtoluchinon vom F. 234° über, arbeitet man



dagegen in der Kälte, so läfst sich als Zwischenprod. die *Verb.* $C_7H_8O_2NBr_4$ isolieren, welche nach der ZINCKE'schen Auffassung die vorstehende Formel besitzen dürfte; gelbliche, in Alkali unl. Krystalle, die sich an der Luft rasch tief gelbfärben u. bei 88° unter stürmischer Gasentw. schm.; die Substanz zers. sich leicht unter B. roter amorpher MM.; kocht man mit Xylol, so liefert sie das obige Tribromtoluchinon. Werden je 5 g Pentabrom-m-homo-p-oxybenzaldehyd und Kalk in 1 Liter W. 4 Stdn. gekocht, so entstehen nebeneinander zwei Körper der Zus. $C_8H_8O_3Br_3$, deren Trennung durch Eg. oder Toluol gelingt. Das in überwiegender Menge entstehende, leichter l. und tiefer schm. Prod. dürfte der *3,4,6-Tribrom-p-oxy-phtalaldehyd*, $C_6Br_3(OH)^5(CHO)^{1,2}_2$, (XLI) sein, welcher sich fast ausschliefslich bildet, wenn man den fünffach bromierten Aldehyd mit Na-Acetat kocht und das durch W. ausgefällte Rohprod. mehrfach aus konz. Essigs. umkrystallisiert oder zuvor mit alkoh. KOH digeriert und mit S. fällt; Prismen und Nadeln aus verd. A.; F. 202°; zwl. in Bzl., Toluol, wl. in Lg., sonst ll.; die Acetylverb. schm. nicht ganz scharf bei 205—209°. — Die in geringerer Menge erhaltene, zwl. Substanz schm. bei 245—247° und scheidet sich aus Eg. in kleinen glänzenden Prismen ab; F. der Acetylverb. 218—220°. Die beiden Isomeren $C_8H_8O_3Br_3$ sind in verd. Alkali unverändert l.; sie in einander umzuwandeln, gelang nicht; mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Hydrazin trat keine Rk. ein; alkal. $KMnO_4$ oxydierte zu CO_2, verd. Salpeters. zu gelben käsigen MM. (Ber. Dtsch chem. Ges. **32**. 3034—45. 27/11. [31/10.] 1899. Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

C. Istrati u. **G. Oettinger**, *Über den reduzierenden und invertierbaren Zucker, welcher in den Maisstengeln enthalten ist.* Vff. haben früher in der unten zitierten Zeitschr. (**1897**. 516.) ihre Resultate über den Gehalt des reduzierenden und invertierbaren Zuckers in den Stengeln 13 verschiedener, in Bukarest i. J. 1897 angebauter Maisarten veröffentlicht. Vorliegende Abhandlung enthält gleiche Unterss. über 16 i. J. 1898 kultivierter Maisarten. Es handelte sich darum, nicht allein die Quantität der Zuckerarten festzustellen, sondern auch zu erfahren, in welchem Abschnitt des Wachstums sich die gröfste Menge Zucker vorfindet, und welche Maisvarietät sich am besten dazu eignen würde, als Ersatz für die Zuckerrübe zu dienen. Von den Resultaten, welche diese Unters. gezeitigt haben, sei erwähnt, dafs festgestellt wurde, dafs der Maissaft vor dem 70. Tag der Vegetation der Pflanze fast immer linksdrehend ist, u. dafs er von da an erst allmählich rechtsdrehend wird. Die Abhandlung enthält ausführliche Tabellen über die Zusammensetzung des Maissaftes. (Bull. Roumaine **8**. 325—51. Lab. org. Chem. Bukarest.) PROSKAUER.

Alberto Ascoli, *Über Plasminsäure.* A. KOSSEL (Arch. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1893**. 157; C. **93**. I. 787) hat durch Einw. von Alkalien auf Nukleïns. der Hefe eine sehr phosphoreiche S., die Plasmins., erhalten. Dieselbe ist schwefelfrei und giebt weder die Biuret-, noch die MILLON'sche Rk. Sie fällt Eiweifs und WITTE-Pepton bei saurer Rk., giebt mit Silbernitrat einen weifsen, in Ammoniak ll., in Salpeters. nur teilweise l. Nd., mit Bariumchlorid einen weifsen flockigen, in Essigs. l., in Salzs. ll. Nd. und liefert mit Eisenchlorid einen Nd. Nach Entfernung des Eisens der Plasmins. durch Schwefelammonium entsteht beim Kochen mit Phloroglucin und Salzs. eine kirschrote Färbung. Bei der Destillation mit Schwefels. entsteht Furfurol. Man erhält bei der Darst. der Plasmins. phosphorreichere und phosphorärmere Prodd., so dafs die Prodd. wahrscheinlich Mischungen verschiedener Substanzen darstellen. Die phosphorreichsten Präparate geben keinen Nd. mit Salzs., wohl aber die phosphorärmeren. Die phosphorreicheren Präparate geben die bekannten Rkk. der Metaphosphors., nämlich die Eiweifsfällung die B. des weifsen Silber-

salzes, die B. unl. Verbb. mit primären Aminbasen und folgende vom Vf. neu beobachtete Rk.; der Metaphophors. 1. Wenig Eisenchlorid giebt in Lsgg. von Metaphosphors. keinen Nd. Auf Zusatz von Ammoniak entsteht ebenfalls kein Nd., sondern in verd. Lsg. eine gelbe, in konzentrierteren Lsgg. eine portweinrote Lsg. Ebenso verhält sich Pyrophosphors., nicht Orthophosphors. 2. Ggw. von Metaphosphors. verhindert die Berlinerblaurk. und die Rhodanrk., bei Anwendung von wenig Eisenchlorid. Ferner giebt die Plasmins. krystallinische Guanidin- und Strychninsalze wie die Metaphosphors.

Vf. hält es für wahrscheinlich, daſs auch in den eisenhaltigen Nukleïnen das Eisen an Phosphor gebunden ist. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 426—38. 14/11. [2/12] 1899. Marburg. Physiol. Institut.) SIEGFRIED.

P. Bourcet, *Über die Absorption von Jod durch die Pflanzen.* Auf einer Erdmasse, welche im Durchschnitt nach sorgfältigem Durcheinandermischen einen Gehalt von 0,83 mg Jod pro Kilogramm hatte, wurden verschiedene Aussaaten gemacht und in den reifen Pflanzen der Gehalt an Jod nach der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1120; C. **99**. I. 1223) beschriebenen Methode ermittelt. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt:

		Milligr. Jod pro Kilogr.			Milligr. Jod pro Kilogr.
Solaneen	Solanum tuberosum	0,000	Leguminosen	Faba vulgaris	0,14
	Lycopersicum esculentum	0,07		Phaseolus (grüne Bohnen)	0,32
	Solanum melongena	0,01		Phaseolus (Bohnen von Soisson)	0,013
Cucurbitaceen	Cucumis sativus	0,012		Pisum sativum	0,084
	„ „	0,00	Liliaceen	Allium sativum	0,94
	„ melo	0,06		Allium cepa	0,28
	Cucurbita maxima	0,017		Allium porrum	0,12
Cruciferen	Raphanus sativus	0,18	Polygoneen:	Rumex acetosa	0,047
	Brassica napus	0,24	Umbelliferen	Scandix cerfolium	0,14
	Brassica ? (Rüben)	0,16		Petroselinum sativum	0,00
	Raphanus ? (Radieschen)	0,00		Daucus carota	0,00
Chenopodien	Beta rapa	0,14	Synantheren	Lactuca sativa	0,096
	Beta cykla	0,38		Cichorium Intybus	0,00
	Spinacia oleracea	0,021		Cichorium angustifolium	0,00

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, daſs unter denselben Bedingungen einige Pflanzen viel Jod absorbieren, andere keine Spur. Die noch wenig zahlreichen Resultate genügen, um zu zeigen, daſs verschiedene Familien, z. B. die Chenopodeen und Liliaceen, viel mehr Jod absorbieren, als andere, z. B. die Solaneen und Umbelliferen. — Vf. wird demnächst darlegen, daſs dieselbe Verschiedenheit auch bei den verschiedenen Organen einer und derselben Tierspezies stattfindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 768—70. [13/11.* 1899.] Medizin. Schule. Lab. v. GAUTIER.) HESSE.

E. Schulze und **E. Winterstein**, *Nachweis von Histidin und Lysin unter den Spaltungsprodukten der aus Coniferensamen dargestellten Proteïnsubstanzen.* Bei der Spaltung der Proteïnsubstanzen der Coniferensamen durch Salzs. entstehen neben viel Arginin wenig Histidin und Lysin. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 458—64. 14/11. [28/8.] 1899. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechnikums.) SIEGFRIED.

E. Schulze, *Über das Vorkommen von Histidin und Lysin in Keimpflanzen.* Nachdem Vf. früher gezeigt hat, daſs beim Eiweiſszerfall in den Keimpflanzen Arginin entsteht, konnte er jetzt auch das Auftreten von Histidin und Lysin nachweisen. Die fein zerriebenen, lufttrockenen Kotyledonen wurden nach Extraktion mit 95%igem A. mit h. W. ausgezogen. Nach Ausfällen mit Gerbs. und mit Bleiessig wurde die Extraktlsg. mit Phosphorwolframs. ausgefällt. Aus diesen Nd. wurden nach dem Verf. von Kossel neben viel Arginin Lysin und Histidin isoliert. — Es sind somit in den Keimpflanzen von Lupinus luteus als Prodd. des Eiweiſsumsatzes nachgewiesen: Asparagin, Leucin, Amidovalerians., Tyrosin, Phenylalanin, Arginin, Hystidin und Lysin. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 465—70. 14/11. [28/8.] 1899. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechnikums.) Siegfried.

L. Marchlewski, *Zur Chemie des Chlorophylls.* Vf. polemisiert gegen die letzten Erklärungen von Kohl und Bode (Bot. Centr.-Bl. **80**. 223 ff.; C. **99**. II. 529). Er weist auf eine Anzahl Widersprüche in den Arbeiten von Kohl hin. Daſs *Chlorophyll* ein *Lecithin* ist, geht aus der Arbeit von Stoklasa (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2761; C. **97**. I. 182) hervor. Im übrigen hält Vf. an der Existenz des *Phylloxanthins* und der anderen von ihm beschriebenen Abbauprodd. fest. Die Diskussion wird von beiden Seiten vorläufig geschlossen. (Bot. Centr.-Bl. **80**. 340—48. 21/11. [Aug.] 1899. Manchester.) Rassow.

Kurata Morishima, *Über das Vorkommen der Milchsäure im thierischen Organismus mit Berücksichtigung der Arsenvergiftung.* Die Fleischmilchsäure kommt regelmäſsig in der Leber ohne Unterschied der Tierart vor. Sie findet sich regelmäſsig auch in den Nieren, der Magendarmwand und im Blute. Nach dem Tode wird die Milchs. der Leber entsprechend dem Glykogenschwund vermehrt; es entsteht hierbei jedoch in erster Linie Gärungsmilchs. Infolge der Vergiftung mit arseniger S., bei der das Leberglykogen rapid abnimmt, wird der Milchsäuregehalt der Leber und des Blutes stark vermehrt. In diesem Falle wird jedoch nur Paramilchs. gebildet. Noch mehr als in der Leber ist die Milchs. in den Nieren nach der Vergiftung vermehrt. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **43**. 217—44. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) Siegfried.

J. B. Leathes, *Beiträge zur Chemie der Ovarialmucoide.* Nach der Kupfer-Kalimethode erhält Vf. aus dem Paramucin von K. Mitjukoff (Archiv f. Gynäkologie **49**. 278) die reduzierende Substanz, die er *Paramucosin* nennt, von der Zus. $C_{12}H_{23}NO_{10}$ und der wahrscheinlichen Konstitution:

$$\begin{array}{l} CHO \\ \mid \\ CH-N=CH-(CH\cdot OH)_4CH_2OH \\ \mid \\ (CHOH)_2 \\ CH_2\cdot OH \end{array}$$

Durch Spaltung des Paramucosins mit Salzs. entsteht ein einfaches Osamin, das kein Glykosamin ist. — Wird das noch nicht reine, jedoch eiweiſsfrei gemachte Paramucosin mit Kalilauge gekocht, so entsteht eine biuretgebende Substanz, die durch kurzes Kochen der Kupferverb. vom Paramucosin getrennt wird. Diese Substanz, die durch Phosphorwolframs. fällbar ist, keine Millon'sche Rk., keinen Nd. mit Ferrocyanwasserstoffs. oder Salpeters. giebt, ist eine Base, welche, dem Protamin ähnlich, die Biuretrk. giebt, ohne Eiweiſs zu sein. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **43**. 245 bis 258. Straſsburg. Lab. f. exper. Pharmakologie.) Siegfried.

Karl Th. Mörner, *Beitrag zur Kenntnis einiger Eigenschaften des Glutins.* Zur Reinigung der Gelatine von Eiweiſs etc. werden die Gelatinescheiben einige Tage bei Zimmertemperatur mit ätherhaltigem W., dann mit ca. 0,1%iger Kalilauge einige Wochen und schlieſslich mit sehr verd. Essigs. und mit W. gewaschen. Um

möglichst aschearmes Glutin darzustellen, wird eine 10—15%ige gelatinierte Lsg. in dünne Scheibchen geschnitten, die anhaltend mit ätherhaltigem W. ausgewaschen werden. — Als Schwefelgehalt findet Vf. unabhängig von der Kalibehandlung des Glutins ziemlich konstant 0,2%. Da andere Autoren im Glutin mehr als doppelt so viel Schwefel gefunden haben, glaubt Vf., dafs es verschiedene Glutine giebt, von denen die eine Klasse 1, die andere 2 Atome Schwefel enthalten. — Entgegen der meist vertretenen Ansicht, dafs reines Glutin nicht die MILLON'sche Rk. liefert, findet Vf. in allen Fällen diese Rk. beim Glutin positiv. — Der verbreiteten Meinung, dafs Glutin nicht durch Ferrocyankalium und Essigs. fällbar sei, ist schon HAMMARSTEN in seinem Lehrbuche entgegengetreten. Der Nd. ist ll. im Überschusse des Fällungsmittels. Ferner zeigt Vf., dafs die B. des Nd. leichter in verd. als konz. Glutinlsgg. geschieht. Die Ggw. von Neutralsalzen, sowie höhere Temperatur hindern das Eintreten der Rk.

Im Gegensatz zu NASSE (Jahresbericht für Tierchemie **19**. 29), welcher angiebt, dafs das Gelatinierungsvermögen des Glutins mit abnehmendem Aschegehalt abnimmt, und der vermutet, dafs aschefreies Glutin überhaupt nicht gelatiniert, findet Vf. die Gelatinierung unabhängig von dem Aschegehalt. — DASTRE und FLORESCO (Arch. de physiologie **27**. 701) haben behauptet, dafs echtes gelatinierendes Glutin durch Digestion mit Neutralsalzen in nicht gelatinierendes übergeführt werde. Hiergegen beobachtet Vf., dafs schon die Ggw. von Neutralsalzen, wie Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumjodid u. Natriumchlorid die Gelatinierung beeinträchtigt, dafs aber durch die Digestion mit den Salzen das Glutin nicht verändert wird. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 470—523. 14/11. [30/8.] 1899. Upsala.) SIEGFRIED.

Th. Richard Krüger, *Zur Kenntnis der Nukleone.* Die Unters. stellt die Löslichkeit, bezw. Aussalzbarkeit des Muskel- und Milchnukleons fest, indem in Lsgg. von ermitteltem Nukleongehalt nach Aussalzen mit Kochsalz, Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfat der Nukleongehalt bestimmt wird. Bemerkenswert ist, dafs nach Sättigen mit Ammonsulfat Nukleonfällungen erhalten werden, deren Verhältnis N : P sogar kleiner als 1 wird. Hingegen wurden in Lsgg. der Extraktivstoffe von Kuhmilch nach Sättigen mit Ammonsulfat überhaupt keine Nukleoneisenfällungen erhalten. — Der Nukleonstickstoff wurde durch tryptische Verdauung wesentlich, durch peptische kaum vermindert. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 530—34. 14/11. [28/9.] 1899. Leipzig. Chem. Lab. d. physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Emil Marcus, *Über ein in Wasser lösliches Serumglobulin.* Vf. findet, dafs von den aus Serum durch Magnesiumsulfat oder Halbsättigung mit Ammonsulfat fällbaren Globulinen nur ein kleiner Teil in reinem W. unl. ist. Es ist also zu unterscheiden zwischen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Globulinen, während als für Globuline charakteristisch die Fällbarkeit durch Magnesiumsulfat und die Halbsättigung mit Ammoniumsulfat angesehen wird. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 559—75. 14/11. [28/9.] 1899. Chem. pathol. Labor. d. Kranken-Anstalt Rudolf-Stiftung.) SIEGFRIED.

D. Lawrow, *Über Benzoylierung der Hexonbasen.* Die Benzoylierung des Lysins nach BAUMANN-SCHOTTEN hat DRECHSEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 3189; C. **96**. I. 314) zur Abscheidung des Lysins verwendet. Vf. erzielt gute Ausbeuten an Lysurs. indem zu dem Reaktionsgemische nach dem Erkalten das 4—5 fache Volum PAe. und 10 %ige Salzs. hingefügt und die ausgeschiedene klebrige M. mit PAe., h. W. und Ae. extrahiert wird. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 585—86. 14/11. [2919.] 1899. Marburg. Physiologisches Institut.) SIEGFRIED.

K. A. H. Mörner, *Cystin, ein Spaltungsprodukt der Hornsubstanz.* Dem Vf. ist die Lsg. des viel bearbeiteten Problems geglückt, aus Proteïnsubstanzen durch

hydrolytische Spaltung Cystin und Cysteïn darzustellen. Entfettete und mit schwacher Salzs. ausgewaschene Hornspäne wurden mit etwa dem fünffachen Gewichte 15 %iger Salzs. 1 bis 2 Wochen auf 90—95° erhitzt. Hierbei spaltete sich nur wenig Schwefelwasserstoff ab. Die filtrierte und mit Tierkohle entfärbte Fl. wurde im luftverd. Raume eingedampft. Das alkoh. Extrakt des Rückstandes wurde ebenfalls im Vakuum eingedampft, der Rückstand in W. gelöst und mit Bleioxyd neutralisiert, der durch A. erhaltene Bleind. abgesaugt, mit A. gewaschen, mit Oxals. zerlegt. Die oxalsaure Lsg. mit Calciumcarbonat neutralisiert und nach reichlichem Zusatz von Ammoniak filtriert. Beim Einengen krystallisiert Cystin neben Tyrosin aus und wird von diesem durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Es wurden so aus 500 g lufttrockener Hornsubstanz ca. 16 g Cystin erhalten.

Während, wenn die Hornsubstanz eine Woche lang mit Salzs. erhitzt war, ein in bezug auf Krystallform und Linksdrehung mit dem aus Harnsteinen darstellbaren übereinstimmendes Cystin erhalten wurde, wurde bei zweiwöchentlichem Erhitzen Cystin in großer Ausbeute, welches jedoch in Nadeln krystallisierte u. sehr wenig linksdrehend bis rechtsdrehend war, erhalten. Dasselbe verhält sich in den Rkk. wie das bekannte Cystin und ist wahrscheinlich ein stereeisomeres desselben.

Außerdem entsteht bei der Zers. der Hornspäne durch Salzs. Cysteïn, und zwar, wie es scheint, sekundär aus dem Cystin. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 594—615. 14/11. [7/10.] 1899. Stockholm. Med.-chem. Lab. d. Karolinischen Institut.) SIEGFRIED.

M. Siegfried, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe des Muskels.* Aus den Muskeln eines totgeborenen Kalbes wurden Carniferrinndd. erhalten, welche weit phosphorreicher waren als die früher vom Vf. aus Muskelextrakten dargestellten. Während das Verhältnis N : P bisher zwischen 3,07—2,18 schwankte, war es hier 1. Das Gleiche wurde für Stierfleisch gefunden. Die Zusammensetzung der Nukleonndd. schwankt also mehr als früher angenommen wurde. Dies erklärt sich entweder dadurch, daß es verschieden zusammengesetzte Nukleone ebenso wie Nukleïne und Protagone giebt, oder daß bei der B. der Carniferrinndd. mehrere Substanzen sich vereinigen. Daß diese Ndd. jedoch nicht die nach den Methoden von SCHMIDT-MÜHLHEIM und HOFMEISTER fällbaren Substanzen enthalten, wie KUTSCHER (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 110; C. **98**. II. 1209) vermutet, geht schon daraus hervor, daß sorgfältig dargestelltes Carniferrin völlig schwefelfrei ist.

Ferner hat Vf. aus verschiedenen Muskelextrakten eine albumoseartige Substanz erhalten, die keine quantitativ bestimmbaren Mengen Schwefels enthielt. Die näheren Untersuchung derselben ist im Gange. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 524—29. 14/11. [28/9.] 1899. Leipzig. Chem. Lab. d. physiol. Inst.) SIEGFRIED.

J. J. R. Macleod, *Zur Kenntnis des Phosphors im Muskel.* Nachdem SIEGFRIED (Ztschr. physiol. Ch. **21**. 376; C. **96**. I. 1108) gezeigt hat, daß bei intensiver Muskelarbeit der Nukleonstickstoff vermindert wird, wollte Vf. prüfen, ob auch der Nukleonphosphor durch die Muskelarbeit verbraucht würde. Es wurde ferner der Gesamtphosphor im getrockneten Muskel, der anorganische und organische Phosphor der bei 60° bereiteten wässerigen Extrakte bestimmt, und zwar in zwei parallelen Versuchsreihen, einmal bei Hunden, welche keine Arbeit geleistet hatten, das andere Mal bei solchen, welche in einer Tretbahn anstrengende Muskelarbeit verrichtet hatten. — Der Gesamtphosphor der Hundemuskel schwankte zwischen 0,332 % u. 0,420 %. Hiervon gehen 73 % in das wss. Extrakt über und hiervon wieder sind 75 % anorganisch und 25 % organisch. Etwa die Hälfte des organischen, in W. l. Phosphors ist Nukleonphosphor, die andere Hälfte gehört anderen, meist noch unbekannten Verbb. an.

Bei der Muskelarbeit wurde der Nukleonphosphor wesentlich nur dann vermindert,

wenn die Arbeitsleistung eine sehr bedeutende war. Vor allem wird aber der nicht dem Nukleon angehörige organische Phosphor des wss. Muskelextraktes durch die Arbeit vermindert.

Vf. versuchte wiederholt, in ruhenden und ermüdeten Hundemuskeln Bernsteins. nachzuweisen, stets mit negativem Resultate, wodurch der Befund BLUMENTHAL's (VIRCHOW's Arch. **137**. 539; C. **94**. II. 617), dafs im Muskel keine Bernsteins. vorkommt, bestätigt wird. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 535—58. 14/11. [28/9.] 1899. Leipzig. Chem. Lab. d. physiol. Instituts). SIEGFRIED.

Th. Bokorny, *Notiz über die Zersetzung von Eiweifsstoffen durch Säuren.* Vf. hat geprüft, wann bei der Zers. von koaguliertem Hühnereiweifs durch verschiedene SS. Peptone auftreten. Er hat die B. von Peptonen dann angenommen, wenn er im Filtrate des durch Sättigen mit Zinksulfat erhaltenen Albumosend. durch Phosphorwolframs. einen Nd. erhielt. Diesen Nd. erhielt er schon nach zweistündigem Kochen mit 4 %iger Salzs., Bromwasserstoffs., Schwefels., nicht mit Oxals., mit Essigs. in Spuren. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1099—1100. 14/11. 1899.) SIEGFRIED.

Heinrich Rosin, *Eine Methode zur Bestimmung der reduzierenden Kraft des Harns, des Blutes und anderer Körperflüssigkeiten.* Die qualitative Veränderung, welche das Methylenblau durch reduzierende Substanzen, insbesondere durch den normalen Harn erleidet, suchte Vf. zur quantitativen Bestimmung der reduzierenden Kraft tierischer Fll. zu verwerten. Bereits früher hatte Vf. eine Methode für Harn angegeben, die darauf beruhte, dafs er eine bestimmte Menge verd. Harns mit einer bestimmten Menge Kalilauge versetzte, die Luft von der Fl. durch eine Paraffinschicht abschlofs, das Ganze bis nahezu zum Kochen erhitzte und darauf so viel von einer bestimmten Methylenblaulsg. zusetzte, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Da dieses Verf. noch vielfache Mängel besafs, so hat Vf. es durch das folgende ersetzt: In einem kleinen ERLENMEYER-Kölbchen werden 25 ccm des um das Fünffache verd., nur noch schwach gelb gefärbten Harnes mit 1 ccm offiz. Kalilauge versetzt, mit Paraffinum liqu. überschichtet und erhitzt. Zur h. Fl. fügt man aus einer Bürette, dessen Abflufsrohr unter die Paraffinschicht tauchen mufs, 1 ccm Methylenblaulsg. (1 : 3000) hinzu und erhitzt die Fl. weiter. In die entfärbte, stets weiter zu erwärmende, aber nicht sd. Fl. wird so viel $^1/_{100}$ n. $KMnO_4$-Lsg. zugebracht, bis die Fl. wieder einen blaugrünen Schimmer bekommt. Aus den verbrauchten ccm der Chamäleonlsg. wird der Verbrauch an Sauerstoff berechnet; dieser Verbrauch giebt die reduzierende Kraft des Harns an. Das Methylenblau dient also hier als Indikator, es wird nur eine ganz geringe Menge davon reduziert, so dafs weitaus der gröfste Teil der reduzierenden Kraft im Harne noch unverbraucht verbleibt. Das Permanganat oxydiert zunächst die reduzierenden Stoffe, u. erst dann tritt die blaue Farbe des Methylenblaues wieder auf. Vf. will noch feststellen, welche bekannten Harnsubstanzen es sind, die auf Methylenblau derartig einwirken, und wird auch weiterhin die reduzierende Kraft von Harnen in pathologischen Fällen, namentlich auch in zuckerfreiem Diabetesharn bestimmen. (Münch. med. Wchschr. **46**. 1456—57. Berlin.) PROSKAUER.

Eyvin Wang, *Über die rotbraunen Farbstoffe bei der quantitativen Bestimmung des Harnindicans.* BOUMA (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 348; C. **99**. II. 274) hält auf Grund von Verss. die Reinigung des bei der Bestimmung erhaltenen Indigos mit Ä.-A. für unrichtig, indem er angiebt, dafs hierdurch Indigorot und andere dem Indigo nahestehende Farbstoffe, die dieselbe physiologische Bedeutung wie Indigo besitzen, entfernt werden. Nach BOUMA sollen sich diese Farbstoffe bei „Depolymerisation“ von Indigblau bilden. Reines Indigo soll beim Kochen mit Chlf. Indigorot liefern. Vf. zeigt, dafs eine derartige Umwandlung des Indigos nicht erfolgt, und schliefst aus der Konstanz seiner Resultate, dafs die B. von Indigblau konstant ist.

Ferner haben die Fütterungsverss. des Vf. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 573; C. **99**. II. 394) ergeben, dafs die Nahrung auf die B. der rotbraunen Farbstoffe Einflufs hat, was gegen eine B. der rotbraunen Farbstoffe aus Indigo spricht. Es ist daher die Reinigung des Chloroformrückstandes bei der quantitativen Bestimmung des Harnindicans notwendig. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 576—84. 14/11. [28/9.] 1899. Christiania. Physiol. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

Mario Paolo Pergami, *Einwirkung der durch den Magen zugeführten alkalischen Substanzen auf die Alkaleszenz des Blutes.* Bekanntlich rufen die verschiedensten Krankheitszustände auch Veränderungen in der Alkaleszenz des Blutes hervor, und zwar hat man meist Abnahme derselben beobachtet. Vf. teilt mit ausführlicher Litteraturangabe die Versuchsergebnisse der einzelnen Forscher mit, die von ihnen angewandten hämoalkalimetrischen Methoden, und geht dann zur Beschreibung der eigenen Verss. über, die an Kaninchen angestellt wurden. Es ergab sich — in bezug auf die Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden:

I. Zuführung von Alkali durch den Magen erhöht etwas die Alkaleszenz des Blutes. Diese Zunahme trat schon 10 Minuten nach der Einnahme des Alkalis ein und erreichte auch sogleich einen Mittelwert, auf dem sie sich ziemlich konstant hielt. Nach 10 Stunden zeigte das Blut wieder die normale Alkaleszenz.

II. Die verschiedenen Alkalis, wie Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Li_2CO_3 zeigten in ihrer Wirkung keinen Unterschied.

Zum Schlufs warnt Vf. davor, aus diesen Verss. sogleich Folgerungen für die Therapeutik zu ziehen, da erst Verss. an Menschen selbst die Tierverss. bestätigen müssen. (Annali Farmacoterapia e Chim. **1899**. 293—323. Juli-August 1899. Pharmakolog. Univ.-Inst. Pavia.) ROTH.

A. Loewy, *Über die Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs im menschlichen Blute. Vorläufige Mitteilung.* Vf. (Untersuchungen über die Respiration und Zirkulation. Berlin 1895) ist durch Verss. über den Einflufs der verminderten Sauerstoffzufuhr auf die Stoffwechselvorgänge im menschlichen Organismus zu dem Resultate gelangt, dafs selbst bei einer sehr niedrigen Spannung des Sauerstoffs, bis 35 mm und unter Berücksichtigung der Wasserdampftension bis 30 mm Sauerstoff, der Stoffumsatz qualitativ und quantitativ normal ablaufen kann. Sinkt die alveolare Sauerstoffspannung unter diesen Wert, so nimmt der Stoffwechsel die für die Gewebsdyspnoë charakteristischen Merkmale an, weil die Dissociation des Oxyhämoglobins bewirkt, dafs die für die normalen Oxydationsvorgänge nötige Sauerstoffmenge nicht mehr an das Hämoglobin gebunden werden kann. Neue Verss. haben nun im Gegensatz zu HÜFNER's [Arch. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. 1890] ergeben, dafs die Dissociation des Oxyhämoglobins mit sinkendem Sauerstoffdruck ziemlich bedeutend ist. Bei einer Sauerstoffspannung von 36 bis 37 mm Quecksilber beträgt die Sauerstoffsättigung nicht über 80 %. Bei 22 bis 23 mm Sauerstoffdruck ist der Sättigungsgrad 58,25 %. Den Unterschied in den Ergebnissen der Verss. HÜFNER's und des Vf.'s erklärt Vf. dadurch, dafs HÜFNER mit krystallisiertem Hämoglobin, Vf. mit frischem Blute gearbeitet hat, und dafs möglicherweise der Sauerstoff in dem durch die Manipulationen der Reindarst. veränderten Hämoglobin fester gebunden ist, als in dem in den Blutkörperchen enthaltenen. (Centr.-Bl. f. Physiol. **13**. 449—53. 25/11. [28/10.] 1899. Berlin.) SIEGFRIED.

K. Katsuyama, T. Kuwahara u. **K. Seno**, *Über den Einflufs des Theïns auf die Ausscheidung von Alkalien im Harne (I. Mitteilung).* Die an Kaninchen angestellten Verss. haben ergeben, dafs Theïn nicht nur die Harnsekretion steigert, sondern auch die Menge der Alkalien des Harns, namentlich des Natriums, wesentlich

vermehrt. (Ztschr. physiol. Ch. **28.** 587—94. 14/11. [3/10.] 1899. Okayama. Physiol. Lab. d. III. Hochschule). SIEGFRIED.

S. Cotton, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Harn. Ursprung des Acetons.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 978—83. 20/11. 1899. — C. **99.** II. 722.) HESSE.

F. Röhmann, *Einige Beobachtungen über die Verdauung der Kohlehydrate bei Aplysien. Vorläufige Mitteilung.* Die Aplysien leben wie die Landschnecken von grünen Pflanzenteilen, die im Meerbusen von Neapel vorkommenden Aplysien verzehren in erster Linie die Alge Ulva lactuca, welche Stärke und ein in W. l. Pentosan enthält. Die Stärke wird im Darme der Aplysien durch Enzyme der Mitteldarmdrüse verdaut, und zwar bis zur B. von Glucose. Während Glykogen in der Mitteldarmdrüse nicht nachzuweisen war, enthielt die Drüse ein Pentosan, das mit dem der Algen identisch zu sein scheint. (Centr.-Bl. f. Physiol. **13.** 455. 25/11. [31/10.] 1899.) SIEGFRIED.

E. Laborde, *Einflufs einiger Alkohole einfacher oder komplexer Natur auf die Verdauung der Albuminoide durch Pepsin oder Trypsin.* Isobutylalkohol, Glycerin, Äpfels. in geringer Menge (5 ‰) vermögen die Verdauung der Eiweifskörper durch Pepsin zu begünstigen; für Methylalkohol gilt dies nur bei sehr schwacher Dosis. Dagegen übten A., Propylalkohol, Milchs., Weins., Mannit u. Glykose in Mengen von 5 u. 20 ‰ einen verzögernden Einflufs aus. Die pankreatische Verdauung begünstigten Methylalkohol, Isobutylalkohol, Glycerin u. Glykose in den letztangeführten Mengen, wogegen A., Propylalkohol, Milchs., Äpfels., Weins. u. Mannit einen verzögernden Einflufs hatten. (J. Pharm. Chim. [6] **10.** 484—88. 1/12. 1899. Toulouse.) PROSKAUER.

E. Pflüger, *Die Entstehung von Fett aus Eiweifs im neuesten Licht der Schule von Carl von Voit.* Vf. wendet sich hauptsächlich gegen die Polemik CREMER's (Münch. med. Wochenschr. **97.**; C. **97.** II. 780). Dafs bei reichlicher Fütterung von Fleisch nicht nur der Stickstoff, sondern auch der Kohlenstoff des Eiweifses vollständig ausgeschieden wird, hat Vf. früher gezeigt. Dafs seine Rechnung richtig ist, geht daraus hervor, dafs selbst im VOIT'schen Laboratorium jetzt sein Fleischquotient (3,2) an Stelle des von VOIT aufgestellten (3,68) benutzt wird. In den Vers. CREMER's ist nicht nur Kohlenstoff, sondern auch Stickstoff im Körper zurückgehalten worden, so dafs die Annahme des Vf., dafs die angesetzte Mastsubstanz stickstoff. haltig sei, aus Tyrosin, Leucin oder dergleichen bestehe, gerechtfertigt ist. Die Berechnung CREMER's ist auch insofern falsch, als im Magen der mit Fleisch überfütterten Katzen Fleisch, das in Fäulnis übergeht, wobei Ammoniak abgespalten wird zurückgehalten wird. CREMER selbst giebt an, dafs der im Körper zurükgehaltene Kohlenstoff ohne den zugehörigen Stickstoff sich im Körper des Tieres ablagert, ohne Fett oder Glykogen zu sein. (PFLÜGER's Arch. **77.** 521—54. 23/11. 1899. Bonn. Physiol. Lab.) SIEGFRIED.

Carl Brahm, *Über das Chinosol, sein Verhalten im Tierkörper und über die Bildung gepaarter Glucuronsäuren.* Nach Eingabe von Chinosol, das oxychinolinsulfosaures Kalium sein soll, fanden sich im Harne der Versuchstiere eine Substanz, die als o-Oxychinolinglucurons. erkannt wurde. Hieraus mufste geschlossen werden, dafs im Organismus aus dem Chinosol Oxychinolin frei wird, was mit den bisherigen Erfahrungen über das Verhalten ätherschwefelsaurer Salze im tierischen Organismus im Widerspruch stünde. Thatsächlich ergab sich, dafs das Chinosol keine Äther schwefels. oder Sulfos. ist, sondern ein Gemenge von o-Oxychinolinsulfat mit Kaliumsulfat.

o-Oxychinolinglucuronsäure, $C_{15}H_{15}NO_7$, swl. in k. W., ll. in h. W. 1 Teil l.

sich in 815 Teilen W. bei 15°, unl. in A. Ä., Chlf. — Kaliumsalz, $C_{15}H_{14}NO_7K$. Wasserhelle Pyramiden, sll. in k. W., unl. in A. — Bariumsalz, $(C_{15}H_{14}NO_7)_2Ba + 2H_2O$, verfilzte Nadeln, ll. in W., unl. in A. — Kadmiumsalz, $(C_{15}H_{14}NO_7)_2Cd$, Feine weiſse Nadeln, ll. in W.

Über die Bildung gepaarter Glucuronsäuren im Körper. Nach Verfütterung von α-Methylglukosid fand sich keine Methylalkoholglucurons. im Harne von Kaninchen und Hunden. Es sollte durch diese Versuche geprüft werden, ob in den Glukosiden die endständige Alkoholgruppe zu Carboxyl oxydiert wird und so die entsprechenden Glucuronsäuren gebildet werden. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 439—51. 14/11. [12/8.] 1899. Berlin. Chem. Abtlg. des physiologischen Instituts.) SIEGFRIED.

G. v. Bunge, *Der Kochsalzgehalt des Knorpels und das biogenetische Grundgesetz.* Vf. hat in seinem Lehrbuche darauf aufmerksam gemacht, daſs der hohe Kochsalzgehalt der landbewohnenden Wirbeltiere in der Deszendenzlehre erklärt wird. Dementsprechend müſsten nach dem biogenetischen Grundgesetze die landbewohnenden Wirbeltiere um so kochsalzreicher sein, je jünger sie sind. Der Knorpel der Säugetiere, der wie kein anderes Gewebe der höheren Wirbeltiere den histologischen Bau der niederen Wirbeltiere bewahrt hat, ist auch viel kochsalzreicher als die übrigen Gewebe der Säugetiere, denn die ältesten Wirbeltiere waren sämtlich Meeresbewohner, bei denen der hohe Natrongehalt nicht auffallend ist. Dem biogenetischen Grundgesetze entsprechend ist nun der Kochsalzgehalt des Knorpels, auf feste Substanz berechnet, bei jungen Tieren gröſser als bei älteren. So enthalten 100 Teile der bei 120° getrockneten Knorpel beim:

	Chlor	Natron
Selachier	6,692	9,126
Rinderembryo, 1,5 kg schwer	1,457	—
„ 5,5 „ „	1,415	—
„ 30,5 „ „	1,151	3,398
Kalb, 14 Tage alt	0,757	3,245
„ 10 Wochen alt . . .	0,686	2,604.

Die vollständige Aschenanalyse des Knorpels aus der Nasenscheidewand des Schweins im Vergleich zu den Aschenanalysen des Selachierknorpels zeigt den groſsen Unterschied in der chemischen Zus. des Knorpels verschiedener Wirbeltiere trotz der Übereinstimmung im histologischen Bau. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 452—58. 14/11. [12/8.] 1899.) SIEGFRIED.

Giuseppe Bruni, *Über die physiologische Wirkung des Formaldehyds.* Die umfangreiche Abhandlung giebt zunächst eine Übersicht über die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiete, sodann teilt Vf. seine eigenen Verss. mit, die an Fröschen, Ratten, Kaninchen, Hunden und an verschiedenen Mikroorganismen angestellt wurden. Es ergab sich dabei

I. Formaldehyd von vollkommen neutraler Rk. wird vom tierischen Organismus ziemlich gut vertragen, im Gegensatz zum Formaldehyd des Handels, der saure Rk. zeigt.

II. Innerlich eingenommen ruft Formaldehyd auch in verdünntesten Lsgg. Erbrechen hervor.

III. Beim mehrtägigem Eingeben von ungiftigen Dosen Formaldehyd tritt auch bei sehr verdd. Lsgg. Verhärtung der Gewebe ein, mit denen der Formaldehyd in Berührung kommt.

IV. Auf Mikroorganismen wirken neutrale Formaldehydlsgg. nur schwach bakterientötend, weit energischer wirken saure Lsgg.

V. Sehr kleine Mengen Formaldehyd können Kulturen steril machen und besitzen

jedenfalls ein höheres Sterilisierungsvermögen als Borsäure. (Annali Farmacoterapia e Chim. 1899. 324—45. Juli-August 1899. Pharmakolog. Univ.-Inst. Pavia.) Roth.

E. Hédon und **J. Arrous**, *Die Beziehungen, welche zwischen den diuretischen Wirkungen und den osmotischen Eigenschaften des Zuckers bestehen.* Der Koeffizient, welcher die diuretische Wirkung eines Zuckers angiebt, ist innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der Menge des injizierten Zuckers und nur abhängig von der Art des Zuckers und der Konzentration der Lsg., und zwar ist die diuretische Wirkung direkt proportional der Konzentration. Es zeigt sich ferner, daſs diejenigen Zuckerarten, welche eine relativ geringe diuretische Wirkung ausüben, auch einen niedrigen osmotischen Druck besitzen. Die diuretische Wirkung der Zucker ist direkt proportional ihrer osmotischen Spannung u. indirekt proportional dem Molekulargewicht. Diejenigen Zucker, welche am meisten diuretisch wirken, sind auch am giftigsten. So ist die letale Dose bei intravenöser Injektion für Glucose 30—35 g pro Kilogramm, für Arabinose und Erythrit 5 g pro Kilogramm Tier. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 778—81. [13/11.* 1899.].) Siegfried.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Müller-Thurgau, *Zum Einfluſs der schwefligen Säure auf die Gärung.* Von hervorragendem Interesse ist es, zu wissen, welchen Einfluſs die schweflige S. auf die bei der Gärung in Trauben- u. Obstweinen auftretende Pilzflora ausübt, welche von den auf den Früchten vorhandenen und beim Verarbeiten in den Saft gelangenden Organismen mehr, und welche weniger in der Entw. gehemmt werden. Die Resultate der Verss. gehen aus den folgenden Schluſssätzen hervor: Die vom Vf. kultivierten Rassen der eigentlichen Weinhefe waren verschieden empfindlich gegen den Einfluſs der schwefligen S. Am widerstandsfähigsten erwiesen sich die gärkräftigsten, auch gegen A. wenig empfindlichen Hefen Steinberg 1 u. Aſsmannshausen 5, dann folgen Bordeaux 2, Piesport, Burgund, Dézaley, Champagne 4. Wenig widerstandsfähig zeigten sich z. B. Wädensweil 4, Malans 2, Karthaus 7. Bei stärkerer Aussaat vermochten die Hefen einen schweflige S. enthaltenden Wein noch zu vergären, in welchem sie bei schwacher Aussaat nicht aufkamen. S. apiculatus 3 wurde von geringen Mengen schwefliger S. getötet, ebenso erwies sich S. Pastorianus als ziemlich empfindlich. Für eine Anzahl von Rassen der eigentlichen Weinhefe (S. ellipsoideus) wurde nachgewiesen, daſs durch öftere Kultur in eingebranntem Traubensaft die Hefe sich an schweflige S. gewöhnen kann und dadurch widerstandsfähiger gegen das Gift wird. In der Gärungspraxis kann es in gewissen Fällen, wo eine reine Gärung sonst schwierig herbeizuführen ist, zweckmäſsig sein, im Obst- und Traubensaft vor Beginn der Gärung durch mäſsiges Einbrennen verschiedene nachteilig wirkende Organismen zu töten, um ein besseres, reingärigeres und haltbareres Prod. zu erzielen. Bei nicht zu starkem Einbrennen bleiben die kräftigen Weinhefen lebend. Überdies kann man noch eine als gegen die schweflige S. widerstandsfähige oder eine an diese gewöhnte Reinhefe hinzufügen. Ein solches Verf. empfiehlt Vf. namentlich auch bei der Verarbeitung der faulen, von den gesunden abgesonderten Trauben. (Weinbau W. euinh. **17**. 244; Z. ges. Brauw. **22**. 649—50. Ref. H. Will.) Proskauer.

Kurt Wolf, *Denitrifikation und Gärung.* In einem früheren Aufsatze über Denitrifikation (Hygien. Rdsch. **9**. 538; C. **99**. II. 133) hatte Vf. die Beobachtung mitgeteilt, daſs verschiedene Hefearten und Mucor mucedo während der Alkoholgärung die einer Trauben- oder Rohrzuckerlsg. beigemischten Nitratmengen vollständig zum Verschwinden bringen, und hatte weiter berichtet, daſs dieselben Pilze in gewöhnlicher Fleischbrühe mit Nitratzusatz das letztere nur zu Nitrit zu reduzieren vermögen.

In vorliegender Abhandlung teilt Vf. mit, dafs auch eine Reihe von Bakterien die gleiche Eigenschaft besitzt. Seine Unterss. führten Vf. zu einer Bestätigung der von ihm früher vertretenen Ansicht, dafs die Zerstörung der salpetersauren Salze nur zum Teil durch die Bakterien selbst, zum anderen Teil aber durch die gebildeten Stoffwechselprodd. der Bakterien bewirkt wird. Zu den Verss. wurden sechs verschiedenartige Bakterienarten verwendet, von welchen vier zu der Gruppe der typhusähnlichen Bacillen, die anderen beiden zu der der Heubacillen gehörten. Alle sechs vergären mehr oder weniger heftig Traubenzucker und sind im stande, in gewöhnlicher Fleischbrühe das zugesetzte Nitrat zu Nitrit zu reduzieren. Zu der ersten Gruppe, den typhusähnlichen Bacillen, gehören: Bact. coli commune, der Löffler'sche Mäusetyphusbacillus und zwei aus W. isolierte typhusähnliche Bacillen, die sich voneinander dadurch unterscheiden, dafs der eine (B. b) Milch koaguliert, der andere (B. a) nicht. Den einen Mikroorganismus aus der Gruppe der Heubacillen isolierte Vf. aus gepulverter Ingwerwurzel auf Meissl'scher Rohrzuckerlsg.; er scheint identisch mit dem Bacillus Fitzianus zu sein. Der andere Bacillus dieser Gruppe, der eine aufserordentliche Gärkraft besitzt, stammte aus Mehl, welches wegen schlechter Backfähigkeit beanstandet worden war.

Diese Bacillen wurden in 1 %ige Traubenzuckerbouillon geimpft, welcher wechselnde (0,05—0,22 %) Mengen KNO_3 zugesetzt waren. Nach 2 Tagen wurde die Kultur unterbrochen und die Fl. unters. Die Mengen von Nitrat, welche zerstört wurden, waren bei den einzelnen Bakterien sehr verschieden. Während die coliähnlichen Bacillen im Höchstfall bis zu 0,1 % KNO_3 vergoren, lag die Grenze für die beiden Heubacillen etwas höher: sie zerstörten 0,16, resp. über 0,22 %. — Von allen sechs Bacillen ist also der oben zuletzt genannte der einzige, welcher ungefähr mit den echten Denitrifikationsbakterien konkurrieren kann. Die für gewöhnlich höchst minimale Fähigkeit des Bact. coli com., Reduktion des Salpeters auszuführen, kann durch Zusatz von Zucker zum Nährboden beträchtlich erhöht werden. Bei den genannten sechs Bacillen spielte die Konzentration der Zuckerlsg. gar keine Rolle; zwischen den zugesetzten Nitratmengen und dem Eintritt der Gärung bestand dagegen ein bestimmter Zusammenhang. Die Gärung wird nur dann ausgelöst, wenn die zugesetzten Nitratmengen eine ganz bestimmte, für jeden einzelnen Bacillus genau festzustellende Grenze nicht überschreiten. Gröfsere Nitratmengen wirken direkt gärungshemmend, so dafs nur ein Teil des Nitrats zu Nitrit reduziert wird, während die vollständige Zerstörung ganz ausbleibt. Man kann die Kölbchen über 14 Tage stehen lassen, man wird jedoch niemals eine Änderung dieses Verhaltens eintreten sehen. Eine Entwickelungshemmung der Bakterien konnte dabei nicht beobachtet werden. Durch übergrofse Nitratmengen wurden aufser der Gärwirkung keine anderen Funktionen der Bacillen gestört. Dadurch, dafs ein vollständiges Verschwinden des Nitrat-N nur bei gleichzeitig vorhandener Gärung stattfand, glaubt Vf., sei bewiesen, dafs nicht die Lebensthätigkeit der Mikroorganismen, sondern ihre Gärprodd. die Reduktion der Nitrate und deren weitere Umwandlung in Carbonate (l. c.) bewirken. Zu diesen Gärprodd. gehört jedenfalls in erster Linie der H, welcher namentlich vom B. coli com. bei der Gärung in grofser Menge gebildet wird.

Aus diesen Unterss. schliefst Vf., dafs bei jeder Gärung, durch welche Mikroorganismen dieselbe auch hervorgerufen werden mag, das in der Zuckerlsg. vorhandene Nitrat zerstört wird. Die Eigenschaft zu denitrifizieren, können die Mikroorganismen also nur dann äufsern, wenn bestimmte Substanzen im Nährboden die B. der denitrifizierenden Stoffwechselprodd. ermöglichen. (Hygien. Rdsch. **9**. 1169—72. Hygien. Inst. techn. Hochsch. Dresden.) Proskauer.

W. A. Osborne, *Beiträge zur Kenntnis des Invertins.* (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 399—425. 14/11. [5/8.] 1899. — C. **99**. II. 216.) Siegfried.

C. J. Lintner, *Studien über Selbstgärung der Hefe.* Bei Verss. zur Gewinnung einer möglichst kräftigen Invertinlsg. aus Hefe hatte Vf., von dem Gedanken ausgehend, dafs plasmolysierter Hefe das Invertin besonders leicht zu entziehen sein müfste, Hefe mit verschiedenen Salzen behandelt. Hierbei stellte es sich heraus, dafs gewisse Salze eine intensive Selbstgärung auslösten, während andere eine solche verhinderten. Diese Erscheinung verfolgte Vf. und teilt die diesbezüglichen Unterss. in der vorliegenden Abhandlung mit. Chloride verhinderten durchweg die Selbstgärung. Sulfate übten je nach der Natur der Basis eine fördernde oder verzögernde Wirkung auf die Selbstgärung aus. Aufgehoben wurde dieselbe durch das Monokaliumsulfat, und zwar dürfte diese Wirkung auf die saure Reaktion dieses Salzes zurückzuführen sein. Bemerkenswert ist, dafs das Zinksulfat ebenso stark anregend wirkte, wie Magnesiumsulfat. Auch Ferrosulfat übte eine fördernde Wirkung aus, während Kupfersulfat und noch mehr Mangansulfat hemmend wirkten. Von den Phosphaten wirkte das alkal. reagierende Dinatriumphosphat hemmend, das sauer reagierende Monokaliumphosphat in hohem Mafse fördernd. Die Ammonsalze wirkten durchweg hemmend. Auch die Nitrate scheinen verzögernd zu wirken. Dest. W. wirkte anfangs entschieden verzögernd. Es sei bemerkt, dafs die Salze hierbei im grofsen Überschufs zur Anwendung gelangten, so dafs jedenfalls gesättigte, ja teilweise übersättigte Lsgg. entstanden. Bei den Verss. mit kleineren Salzmengen zeigte sich durchweg ein fördernder Einflufs gegenüber den Verss., welche mit einem Zusatz von dest. W. oder ohne jeden Zusatz ausgeführt wurden. Während indessen das Natriumsulfat fast gleich intensiv wirkte, ob man es in grofsem Überschufs anwandte oder in kleineren Mengen in Lsg., war dies beim Zinksulfat nicht der Fall; letzteres erregte in Lsg. eine erheblich schwächere Gärung, als in grofsem Überschufs mit der Hefe vermischt.

Die Intensität der Selbstgärung nimmt bei der Aufbewahrung der Hefe allmählich ab, eine Erscheinung, die damit zusammenhängt, dafs die Selbstgärung ununterbrochen fortdauert, und je nach den Temperaturverhältnissen der Vorrat an Reservestoffen mehr oder weniger rasch aufgezehrt wird. Die rasche Selbstgärung, welche die Hefe unter den vom Vf. angegebenen Bedingungen bei der Einw. von Natriumsulfat erleidet, könnte ein Mittel abgeben, um festzustellen, ob eine Hefe frisch oder schon einige Zeit aufbewahrt ist. Eine prakt. Bedeutung käme aber einer derartigen Probe kaum zu, da sie über die sonstigen Eigenschaften der Hefe nichts aussagt. So kann eine der Selbstgärung unfähige Hefe nichtsdestoweniger in Zuckerlsgg. eine hohe Gärkraft entwickeln.

Der Einflufs der Salze auf die Hefe dürfte vielleicht so zu erklären sein, dafs durch die Wasserentziehung, welche die Salze in verschiedenem Grade bewirken, einerseits eine Reizwirkung auf das Plasma ausgeübt und dasselbe dadurch zu einer lebhafteren Thätigkeit angeregt wird, andererseits eine lähmende Wirkung herbeigeführt wird, wenn die Wasserentziehung ein gewisses Mafs überschreitet (Chloride). Gewisse Salze üben wohl auch direkt eine Giftwirkung aus. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 793—800. 1/12. [3/10.] 1899. Gärungschem. Lab. Techn. Hochsch. München.) PROSKAUER.

O. Laxa, *Chemische Studien über die Reifung von zwei Arten Backsteinkäse.* Früher (Centr.-Bl. f. Bakter u. Pharasitenk. II. 5. 755; C. 99. II. 1128) hatte Vf. bakteriologische Studien über die Reifung des Harrach- u. Konopisterkäse veröffentlicht; vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit den chemischen Vorgängen der Reifung von welchen die nachfolgenden die wichtigsten sind: 1. Die Wassermenge des Käses vermindert sich durch Ausdunsten an der Oberfläche. — 2. Die Tockensubstanz vermindert sich durch Zers. von Zucker und Eiweifsstoffen. — 3. Der Milchzucker wird durch anwesende Mikroben, hauptsächlich Milchsäurebakterien u. Hefen, völlig zers. —

4. Die Milchs. wird durch Mikroben teils zerlegt, teils mit Hilfe derselben in flüchtige SS. umgewandelt. — 5. Das Caseïn verwandelt sich zum großen Teile in Kaseoglutin, weniger in Amidverbb., Ammoniak und flüchtige Fettss.; der Stickstoff vermindert sich in geringer Weise. — 6. Die Aschenbestandteile vermindern sich unbedeutend durch „mechanische Abreibung“. Das Kochsalz verwandelt sie in l. Natriumphosphate, die durch Osmose an die Oberfläche gelangen und daselbst unl. Calciumphosphate ausscheiden. — 7. Die Fettmenge wurde im Inneren unverändert vorgefunden, eher noch eine Verminderung nachgewiesen. An der Oberfläche fand ein relatives Anwachsen statt, welches Ergebnis jedoch — wie es scheint — durch das Ausziehen nichtfettartiger Stoffe mittels Ä. bedingt ist. Das Oberflächenfett wird zers., die Fettss. werden frei, und infolgedessen wird auch die Säurezahl gröfser. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **2**. 851—59. Nov. [6/8.] 1899. Lab. k. k. Unters. Anst. f. Lebensm. Böhm. Univ. Prag). PROSKAUER.

Ed. v. Freudenreich und **Orla Jensen**, *Die Bedeutung der Milchsäurefermente für die Bildung von Eiweifszersetzungsprodukten in Emmenthalerkäsen nebst einigen Bemerkungen über die Reifungsvorgänge.* v. FREUDENREICH hatte früher nachgewiesen, dafs Milchsäurefermente, besonders diejenigen Varietäten, welche stets die Hauptmenge der Bakterien im Emmenthaler Käse ausmachen, in neutral gehaltener Milch das Vermögen besitzen, das Caseïn zu lösen, und, zwar sowohl in Form von Proteïnstoffen als auch von Eiweifszersetzungsprodd. In vorliegender Arbeit suchen Verff. darzuthun, dafs die Milchsäurefermente eine solche Lsg. und sogar weitere Zers. in Emmenthaler Käsen und hier gerade auf die für diese Käse definierte normale Weise bewirken. Neben kleinen Versuchskäsen, welche aus pasteurisierter und noch stärker erhitzter Milch hergestellt waren, benutzten Vff. für ihre Zwecke noch gröfsere Käse.

In allen mit Milchsäurefermenten gemischten Käsen war mehr Amidstickstoff gebildet worden, als in Kontrollkäsen und den mit Tyrothrixbacillen geimpften Käsen. Gerade letztere, welche von vielen noch immer als die eigentlichen Reifungserreger angesehen werden, hatten am wenigsten Amidstickstoff produziert. In allen mit den ausgewählten Milchsäurefermenten geimpften Käsen waren schon durch den Geschmack deutliche Reifungserscheinungen wahrzunehmen, während dieses bei den übrigen Käsen nicht oder nur in weit geringerem Mafse der Fall war. Dieses beweist, dafs die von den Milchsäurefermenten gebildeten Zersetzungsprodd. wohl die richtigen, zur Reifung gehörenden sind und nicht etwa andere als diejenigen, welche in normal gereiften Käsen gefunden werden. Eine ziemlich auffällige Thatsache, die auf den ersten Blick nicht zu Gunsten der Milchsäurefermente zu sprechen scheint, liegt in dem Umstande, dafs gerade die nicht geimpften Versuchskäse am meisten löslichen Stickstoff enthalten. Dieses scheint anzudeuten, dafs die Überführung des Caseïns in l. Proteïnstoffe wenigstens zum Teil von anderer Ursache herrührt, als von den Milchsäurefermenten, und dafs diese hauptsächlich die Fähigkeit besitzen, die l. Proteïnstoffe weiter zu zersetzen. Weitere Verss. beweisen jedoch, dafs die Milchsäurefermente im Käse ähnlich wie in Milch nicht blofs weitere Zersetzungsprodd. bilden können, sondern auch l. Proteïnstoffe. (Forts. folgt.) (Landw. Jahrb. Schweiz **13**.; Milch-Ztg. **28**. 758—60.) PROSKAUER.

Alfred Haury, *Die Schimmelpilze und ihre industrielle Anwendung.* Der vorliegende Vortrag behandelt die Erzeugung der Citronens. durch Schimmelpilze aus der Klasse des Penicilliums (Citromyces), die Verwendung gewisser Aspergillusarten zur Herstellung des *Reisbieres* oder *Saké*, des *Miso* und verschiedener anderer ostasiatischer Nahrungsmittel und schliefslich die Thätigkeit von Mucorarten, wie des Amylomyces Rouxii, bei der Branntweingewinnung aus geschältem Reis u. dgl. (Österr. Chemiker-Ztg. **2**. 605—11 1/12. 1899. [28/10.*].) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Pope, *Vorkommen von titan- u. vanadinhaltigen Magnetiten und Darstellung von reiner Vanadinsäure.* Die untersuchten Magnetite stammen aus Gabbros in Ost-Ontario und hatten folgende Zus.: 1. von Chaffey, 2. vom Pine Lake, 3. vom Eagle Lake, 4. von Millbridge, 5. von Norton:

	Fe_2O_3	FeO	Cr_2O_3	MnO	NiO	CoO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	S	TiO_2	V_2O_5
1.	46,67	22,10	0,11	0,23	0,31	0,09	4,45	7,52	0,07	0,82	10,21	0,35
2.	39,27	21,73	—	0,37	0,27	0,07	4,61	10,77	0,02	0,11	13,52	0,52
3.	62,39	26,93	—	0,45	0,22	0,05	0,67	1,47	0,03	0,06	6,41	0,23
4.	37,35	28,82	0,12	0,31	0,26	0,04	5,01	10,37	0,09	0,04	8,17	0,29
5.	29,40	29,78	—	0,22	0,43	0,10	3,20	7,82	0,14	0,06	17,23	0,63

	MgO	BaO	CaO	Na_2O	K_2O	Feuchtigkeit	Summe
1.	3,13	—	2,17	0,52	0,22	0,37	99,84
2.	2,34	0,07	4,84	0,31	0,24	0,44	99,60
3.	0,33	—	0,72	—	—	0,31	100,27
4.	2,33	—	4,40	0,57	0,12	0,47	100,66
5.	5,67	—	3,42	0,61	0,17	0,38	99,26.

Der Vanadingehalt bildet einen konstituierenden Bestandteil der titanhaltigen Erze, es besteht das Verhältnis 1 Vanadins. auf 28 Titans. Ebenso ist ein Kobalt- und Nickelgehalt nur an die titanhaltigen Erze gebunden, von beiden Oxyden übertrifft das letztere bedeutend das erstere. Die Thatsache, dafs Eisen aus titanhaltigen Erzen vorzüglich ist, kann auch mit dem Ni-Gehalt zusammenhängen, wenigstens liefern solche Erze ein zur Nickelstahldarst. vorzüglich geeignetes Roheisen. — Zur Darst. reiner Vanadinsäure dient das aus der Analyse erhaltene metavanadinsaure Ammonium oder das Vanadat, bez. die Vanadinsäure des Handels. Man löst 100 g Ammoniumvanadat in verd. Schwefels. (2 S. und 1 W.), verd. und filtriert Bariumsulfat, Kiesels., sowie event. Wolframs. ab, neutralisiert das Filtrat teilweise mit Ammoniak, reduziert mit schwefliger S. und fällt durch H_2S As, Cu, Mo u. Bi. Ein Teil der Lsg. wird durch NH_3 alkal. gemacht u. durch H_2S Fe, Zn, TiO_2, Al_2O_3 etc. gefällt. Aus dem anderen Teil der Lsg. entfernt man durch Sieden unter Beihilfe eines CO_2-Stromes den H_2S-Überschufs, läfst abkühlen, neutralisiert mit Ammoniak unter Hinzufügung von Ammoniumnitrat und etwas Salpeters. u. fällt durch Molybdänfl. Phosphors. Die rückständige Lsg. wird durch Kaliumchlorat oxydiert, mit NH_3 stark alkal. gemacht, Chlorammonium im Überschufs zugesetzt und die Fl. abgekühlt, wobei sich Ammoniummetavanadat niederschlägt, welches mit starker Chlorammoniumlsg. so lange gewaschen wird, bis man keine Schwefelsäurerk. mehr erhält. Nach dem Trocknen bei 110° erhitzt man das Vanadat in einem Porzellantiegel zwei Stunden lang im Gasmuffelofen bei starker Rotglut. — Zur Prüfung der zurückbleibenden Vanadins. auf Reinheit löst man eine abgewogene Menge in Schwefels., reduziert mit schwefliger S., entfernt den Überschufs durch einen CO_2-Strom, verd. die Lsg. mit W. und titriert mit Kaliumpermanganatlsg. von bestimmtem Gehalt. Die Vanadins. besteht aus V_2O_5, nicht aus $V_2O_4 + V_2O_5$. (Transactions of the American Institute of Mining Engineers, California Meeting; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **58**. 556—57.) HAZARD.

G. A. J. Cole, *Die Flammenreaktion des Kaliums in Silikaten.* Vf. macht den Vorschlag, statt nach der Angabe von BUNSEN die Silikate mit Gips aufzuschliefsen, was vielfach ungenügend ist, hierzu Soda zu verwenden. Die Natriumflamme wird

dann durch ein blaues Glas eliminiert, das aber mindestens 5 mm dick sein mufs, sonst wird die Natriumflamme violett. Im übrigen verfährt er in der Hauptsache nach der Methode von SZABÓ, um den Kaligehalt auch quantitativ annähernd mit Hilfe der Flammenrk. zu ermitteln. (Geological Magazine [4] 5. 103—6; N. Jahrb. f. Mineral 1899. II. 190. Ref. BAUER.) HAZARD.

C. Guillemain, *Beiträge zur Kenntnis der natürlichen Sulfosalze*. Vf. hat nach einer Methode, die auf der Löslichkeit der Schwefelmetalle des As u. Sb in Schwefelalkalien beruht, und die er eingehend auseinandersetzt, die folgenden Mineralien untersucht: 1. *Emplektit*, $Cu_2Br_2S_4$, Grube Tannenbaum bei Schwarzenberg in Sachsen. Die Analyse stimmt mit der von SCHNEIDER, alle sonstigen wurden mit unreinem Material angestellt. — 2. *Zinckenit*, $PbSb_2S_4$, von Wolfsberg am Harz. H. ROSE's ursprüngliche Analyse wird beanstandet, obwohl sie auf dieselbe Formel führt, ebenso die von KERL, HILGER u. HILDEBRANDT. STELZNER's silberhaltiger Zinckenit von der Grube Itos bei Oruro in Bolivia ist vielleicht ein Gemenge von Zinckenit mit einem sehr Ag-reichen Fahlerz. (2 Krystalldruse, 2b derb). — 3. *Dufrénoysit* vom Binnenthal in Wallis ($Pb_2As_2S_5$). Das Mineral wurde bisher wohl nur von DAMOUR, BERENDES u. KÖNIG rein analysiert, bei allen sonstigen Angaben mag ein Gemenge (vielleicht mit Jordanit) vorgelegen haben. — 4. *Jamesonit*, $PbSb_2S_4$. Auf die Formel führten vier Analysen, nämlich 4a Federerz von Wolfsberg am Harz, 4b Federerz von Bräunsdorf in Sachsen, 4c Krystalle und 4d derbe M. von der Casparizeche bei Arnsberg in Westfalen. Andere Analysen führten zu übereinstimmenden Resultaten, wenn man Antimonglanz als Beimengung annahm und in Abzug brachte. — 5. *Boulangerit*, $Pb_3Sb_2S_6$. Von vier neuen Analysen führten nur zwei, nämlich 5a das Vorkommnis von Ober-Lahr bei Linz a. Rh. und 5b das von San Antonio in Unter-Californien zu befriedigender Übereinstimmung mit der Formel, bei allen sonstigen mögen Verunreinigungen vorhanden sein. WEBSKY's *Epiboulangerit* (5c) wird beanstandet und vermutet, dafs derselbe durch Bleiglanz verunreinigter Boulangerit sei. Die früher dem Boulangerit zugerechneten Embrithit und Plumbostib sind entweder Meneghinit oder ein neues Mineral. — 6. *Geokronit* war ein sogenannter Boulangerit von Sala in Schweden, der sich schon äufserlich durch dunkel stahlgraue Farbe und andere Eigenschaften von dem meist silberweifsen, bis hell stahlgrauen Boulangerit unterschied. Die Analyse führt auf die Formel $Pb_5(Sb, As)_2S_8$. Ob der Kilbrikenit von Apjohn vielleicht Geokronit ist, bedarf weiterer Unters. — 7. *Patrinit* (Nadelerz) von Beresowsk. Auf die Formel $Pb_2Cu_2Bi_2S_6$ führen auch die Analysen anderer bis auf die verdächtige von CHAPMAN. — 8. *Bournonit* wurde meist unrein analysiert. Vf. erhielt entsprechend der Formel $Pb_2Cu_2Sb_2S_6$ an Material von LISKEARD 8 und konstatierte, dafs als Plagionit bezeichnetes Material vom Wolfsberg am Harz ebenfalls hierher gehörte (8b.). — 9. *Jordanit* vom Binnenthal mit D. 5,480 24 besitzt nach der mit reinem Material angestellten Analyse die Formel $Pb_4As_2S_7$, während augenscheinlich zersetzte Substanz auf die unwahrscheinliche Formel $Pb_8As_2S_{10}$ führt. — 10. *Enargit* von San Yuan Co., Col., besafs die Zus. 10a, wird darin Fe als Pyrit (FeS_2) berechnet und in Abzug gebracht, so ergiebt sich auf 100 10b, und man erhält Übereinstimmung mit der Formel $Cu_7As_2S_9$. Auf dieselbe Formel, allerdings weniger genau, führt entsprechend behandeltes Material v. Morococha (10c und 10d). Die meisten Analysen weichen erheblich ab. Schon RAMMELSBERG vermutete, dafs im Enargit mehrere Mineralien enthalten sein könnten. Vf. neigt zu derselben Ansicht und hält eine weitere Unters. der Enargit genannten Mineralien für unbedingt notwendig. (Von den stets doppelt angefertigten Analysen ist hier nur je eine oder das Mittel wiedergegeben.)

	S	As	Sb	Bi	Pb	Cu	Fe	Summe
1.	19,16	—	—	61,95	—	18,80	—	99,91
2.	23,01	—	42,43	—	33,52	0,80	—	99,76
2b.	22,63	—	42,15	—	34,33	0,70	0,06	99,87
3.	21,94	21,01	—	—	57,38	—	—	100,33
4a.	19,69	—	30,04	—	50,32	—	—	100,05
4b.	19,23	—	29,03	—	51,71	—	—	99,97
4c.	19,91	—	29,49	—	50,57	—	—	99,97
4d.	20,15	—	29,51	—	50,36	—	—	100,02
5a.	18,76	—	22,69	—	58,58	—	—	100,03
5b.	18,22	—	22,76	—	59,01	—	—	99,99
6.	17,23	4,49	9,20	—	68,97	—	—	99,89
7.	16,60	—	—	36,20	36,01	10,90	—	99,71
8.	20,22	—	25,48	—	41,28	13,00	—	99,98
8a.	19,91	—	24,25	—	42,47	13,32	—	99,95
9.	18,81	12,46	—	—	68,67	—	—	99,94
10a.	33,96	15,24	1,59	—	—	47,91	1,18	99,88
10b.	33,50	15,65	1,63	—	—	49,22	—	100,00
10c.	34,83	16,53	—	—	—	46,23	2,20	99,79
10d.	34,00	17,38	—	—	—	48,62	—	100,00.

(Inaugural-Dissertation, Breslau 1898; N. Jahrb. für Mineral. **99.** II. 190—95; Ref. BAUER.) HAZARD.

E. Zschimmer, *Die Verwitterungsprodukte des Magnesiaglimmers und der Zusammenhang zwischen optischem Axenwinkel und chemischer Zusammensetzung der Glimmer.* Bezüglich der eingehenden physikalischen Unters. des Biotits vom Schneidemüllerskopf bei Ilmenau sei auf das Original verwiesen. Zur chemischen Unters. wurde das Material unter der Annahme, dafs Glimmerblättchen von gleicher D. nahezu gleiche Umwandlungsstadien darstellen, nach fallender D. in zwölf Portionen gesondert und je zwei auf einander folgende nach mikroskopischer und optischer Prüfung als Analysensubstanz verwendet. Die Analysenresultate sind unten zuzüglich einer früheren von H. R. MÜLLER (M) angegeben. Die Berechnung der Formel geschah auf Grund der TSCHERMAK'schen Theorie unter Berücksichtigung der Einschlüsse, deren Mengenverhältnis in jeder Probe bei der mikroskopischen Prüfung abgeschätzt wurde. Indem auch die wahre mittlere Dichte des reinen Glimmers aus der beobachteten D. und der der Einschlüsse berechnet wurde, ergab sich die Tabelle am Schlufs. Dem vollkommen frischen Glimmer wird die Formel des Lepidomelans:

$$2(K_2H_4)_6(Al_2Fe_2)_6Si_6O_{24} + (Mg_6Fe_2)_{12}Si_6O_{24} = 2K + M \text{ (Tabelle)}$$

gegeben. Es zeigt sich, dafs diese Verb. eines Thonerdesilikates K mit einem thonerdefreien Silikat M durch die Ausbleichung nicht gestört wird, vielmehr vollzieht sich nur ein chemischer Austausch innerhalb der Komponenten, indem K, Fe_2O_3 u. FeO zu Gunsten von H, Al_2O_3 und MgO abnehmen. Es ergiebt sich: 1. die Umwandlung des Magnesiaglimmers, welche man als Ausbleichung bezeichnet, ist ein Vorgang, der niemals Prodd. liefert, die mit Kaliglimmer identisch sind. — 2. Die Bleichung beruht vielmehr zuvörderst in einer Ausscheidung des Eisenoxyds, erst späterhin in einer Ausscheidung des Eisenoxyduls. — 3. Neben diesen Eisenausscheidungen geht auch das Kalium verloren und wird durch Wasserstoff ersetzt, u. zwar tritt anfangs Eisenoxydul, gegen das Ende des Verwitterungsprozesses Kali schneller aus der Verb. aus. — 4. Mit fortschreitender Bleichung findet eine Abnahme der D. statt. — 5. Ebenfalls mit fortschreitender Bleichung u. abnehmender D. verschwindet

die Absorption und der Pleochroismus, während damit eine Zunahme des optischen Axenwinkels u. Abnahme der Hauptbrechungsindizes Hand in Hand gehen. — Bezüglich des Zusammenhanges zwischen der chemischen Zus. u. dem optischen Axenwinkel ermittelte Vf. auf Grund von 41 Glimmeranalysen, daſs der Magnesiagehalt verkleinernd, der an Kali, Fluor und Eisenoxydul vergröſsernd auf diesen Winkel einwirkt.

	I.	M.	II.	III.	IV.	V.	VI.
D.	3,09	3,01	3,00	2,94	2,85	2,82	2,78
SiO_2	32,746	38,79	35,382	35,693	33,930	35,880	36,873
Al_2O_3	14,786	8,25	15,628	17,849	16,018	18,878	21,210
Fe_2O_3	23,535	23,45	16,265	18,614	17,750	14,974	11,965
MgO	10,250	8,50	12,303	11,826	13,529	13,660	12,339
CaO	3,086	0,88	1,592	2,222	1,851	1,338	1,784
FeO	5,355	10,68	8,064	4,640	3,685	3,686	3,633
K_2O	4,299	4,92	5,342	3,271	3,294	2,249	2,364
Na_2O	—	—	0,218	0,394	—	—	—
H_2O	3,792	4,10	5,381	5,816	7,801	7,734	7,636
TiO_2	1,852	—	0,807	0,144	1,227	1,247	1,611
Summe	99,701	99,57	100,982	100,469	99,085	99,646	99,415

Nr.	D.		Formel:		Einschlüsse von Fe_2O_3 Prozente
	ber.	gef.	K-Silikat	M-Silikat	
M.	2,87	3,01	$1,674\,(K_2H_4)_6(Al_7Fe_2)_6Si_6O_{24}$	$[(Mg,Ca)_8Fe_2]_{12}Si_6O_{24}$	11,282
II.	2,86	3,00	$1,668\,(K_2H_4)_6(Al_9Fe_2)_6Si_6O_{24}$	$[(Mg,Ca)_8Fe_2]_{12}Si_6O_{24}$	11,030
I.	2,87	3,09	$2\,(K_2H_6)_6(Al_7Fe_2)_6Si_6O_{24}$	$[(Mg,Ca)_8Fe_2]_{12}Si_6O_{24}$	16,806
III.	2,73	2,94	$2,025\,(K_2H_8)_6(Al_{16}Fe_2)_6Si_6O_{24}$	$[(Mg,Ca)_{11}Fe_2]_{12}Si_6O_{24}$	14,917
IV.	2,65	2,85	$1,679\,(K_2H_8)_6(Al_{16}Fe_2)_6Si_6O_{24}$	$[(Mg,Ca)_{14}Fe_2]_{12}Si_6O_{24}$	14,670
V.	2,64	2,82	$1,873\,(K_2H_{14})_6(Al_{44}Fe_3)_6Si_6O_{24}$	$[(Mg,Ca)_{14}Fe_2]_{12}Si_6O_{24}$	13,407
VI.	2,62	2,78	$2,147\,(K_2H_{14})_6(Al_{90}Fe_2)_6Si_6O_{24}$	$[(Mg,Ca)_{13,3}Fe_2]_{17}Si_6O_{24}$	11,861

(Inaugural-Dissertation. Jena 1898; N. Jahrb. f. Mineral. **99**. II. 210—14. Referent Schwantke.) Hazard.

J. H. van't Hoff und **D. Chiaraviglio**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staſsfurter Salzlagers XV. Die Bildung von Glauberit bei 25°.* Glauberit fand sich in Leopoldshall eingewachsen in älterem Steinsalz 30 m vom Liegenden der Kalisalzlagerstätte unter der Kieseritregion. Einzelne Krystalle wurden noch mehr im Liegenden der letzteren Region gesammelt, während das Mineral andererseits auch am Hangenden des Kainits über die Kalisalzlagerstätte unmittelbar unter dem Salzthon krystallin und in einzelnen Krystallen auftrat. Die Vff. brachten zur Darst. des Salzes z. B. 53 g trockenes Chlorcalcium mit 346 g Glaubersalz, je in $^1/_2$ l W. gelöst, zusammen. Unter Umrühren und Einengen bei 100° traten nach dem Gips zunächst Nadeln von $(SO_4)_2Na_2Ca \cdot 2H_2O$ auf, welche rasch von Glauberitrhomboedern ersetzt wurden. Die Umwandlung war bei Einengung auf das halbe Gewicht vollendet. Die Mutterlauge wurde durch A. entfernt. Auf rechnerischem Wege, durch experimentelle Nachprüfung und graphische Darst. der gewonnenen Resultate wurde nun ermittelt, daſs sich Glauberit $[CaNa_2(SO_4)_2]$ bei 25° neben folgenden Mineralien bildet: Steinsalz (NaCl), Reichardtit $(SO_4Mg \cdot 7H_2O)$, Schönit $(MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$, Astrakanit $(MgK_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O)$, Thenardit (Na_2SO_4) und Glaserit $(K_3Na(SO_4)_2)$. Das gezeichnete

Schema lehrte gleichzeitig, daſs bei 25° eintrocknendes Meerwasser nicht zur B. von Glauberit führt. Dies stimmt mit der Thatsache, daſs Usiglio beim Einengen von Meereswasser nur Gips beobachtete. Die Vff. lieſsen Meereswasser bei anfangender Chlornatriumausscheidung, bezw. Magnesiumsulfatausscheidung bei 25° längere Zeit in Berührung mit Glauberit und fanden, daſs letzterer unter B. von Gips allmählich aufgezehrt wurde. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1899**. 810—18.) Hazard.

A. O. Saligny, *Beiträge zur Kenntnis der Petrole Rumäniens.* Vf. teilt die physikalischen und chemischen Eigenschaften von 12 Sorten rumänischer Petrole mit. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Von den flüchtigen Ölen finden sich in den verschiedenen Petroleumarten wechselnde Mengen. Vf. hat ermittelt, wie sich Gemische der höher und niedrig sd. Fraktion der Petroleumsorten als Brennöle verhalten, und welches der Entflammungspunkt der einzelnen Fraktionen sowohl, als auch deren Gemenge in verschiedenen Verhältnissen ist. Unter den unter 70° siedenden Bestandteilen fand er Äthylisobutan u. Isopropane. (Bul. Roumanie **8**. 351—65. Oktober 1899). Proskauer.

Analytische Chemie.

Duyk, *Perezol, ein neuer Indikator für die Alkalimetrie.* In Mexiko findet sich sehr häufig vorkommend die Synantheree Perezia adnata Gray, im Volksmunde Pipitzahoa genannt. Die 20 cm langen, 3—4 mm dicken Rhizome dieser Pflanze, welche auſsen braun, innen hellgelb gefärbt und mit faserigem Bruch leicht zerbrechlich sind, enthalten in einer lebhaft rotorange gefärbten Schicht die stark abführend wirkende Pipitzahoas. Diese S. ist von Altamirano und Armendarez zuerst isoliert worden; man erhält sie mit etwa 5°/₀ Ausbeute bei Extraktion der grob zerkleinerten Rhizome durch Bzn. oder Toluol. Die schön krystallisierende S. hat F. 67—70°, sublimiert bei W.-Badhitze, ist wl. in k. W., etwas löslicher in h. W., ll. in A., Ä., Bzl., giebt violettschwarze Salze, mit Reduktionsmitteln Hydrochinon, daher die zweite Bezeichnung „Perezon“.

Vf. empfiehlt diese S. unter dem Namen Perezol als ein gegen Alkalien, wie SS. gleich sehr empfindlichen Indikator. Ein Tropfen einer 5°/₀igen alkoh. Lsg. giebt mit dest. W. eine ganz schwache Opaleszenz und wird schon durch Spuren von Alkalien malvenrosa gefärbt. So ruft die beim Kochen von dest. W. in Glasgefäſsen in Lsg. gehende Menge Alkali, wie auch Speichel deutliche Färbung hervor. Ebenso wirken scharf ein NH_3, Anilin, Pyridin, Alkaloide. Durch SS. wird Perezol farblos, und zwar gleichscharf durch Mineralss. und CO_2, wie durch ein- oder mehrbasische organische SS. Bors. wirkt alkal., bei Zusatz von Glycerin aber s. Carbonate, Dicarbonate, Borate, Acetate wirken alkal., Ammoniaksalze neutral. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 372—74. 15/11. 1899. Brüssel.) Woy.

J. L. C. Schroeder van der Kolk, *Tabellen zur mikroskopischen Bestimmung der Mineralien nach ihrem Brechungsindex.* Verf. hat in seiner Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung (Z. anal. Ch. **37**. 525; C. **98**. II. 902) auch eine Methode zur Bestimmung der Brechungsindizes chemischer Substanzen angegeben. Er hat die Bestimmung des Brechungsindex nunmehr weiter für die mkr. Analyse von Mineralien ausgearbeitet. Der Bestimmung von Mineralien legen die mechanisch beigegemengten Substanzen, die sog. Einschlüsse oft groſse Schwierigkeiten in den Weg, so bei Ermittelung der Härte, der D. Die chemische Analyse versagt oft insofern, als häufig ganz verschiedene Mineralien qualitativ dieselbe Zus. haben. Schlieſslich stört der Dimorphismus. In allen diesen Fällen läſst die Bestimmung des Brechungsindex nicht im Stich und ist auſserdem leicht ausführbar.

Vf. bedient sich einer Reihe von Fll. mit bekannten, ansteigenden Brechungsindizes, in welche die zu bestimmenden Mineralien systematisch eingelegt werden. Diejenige Fl., in welcher die durch totale Reflexion verursachten schwarzen Ränder der Krystalle verschwinden, hat den gleichen Brechungsindex, wie das Mineral. Um leicht zu erkennen, ob die gewählte Fl. einen höheren oder niedrigeren Brechungsindex hat, als das Mineral wird eine schiefe Inzidenz monochromatischen Lichtes herbeigeführt. Wenn der Vorderrand des Körnchens hell ist, so ist der Brechungsindex des Körnchens gröfser als derjenige der Fl. Läfst man weifses, nicht monochromatisches Licht schief einfallen, so kann man aus den auftretenden Färbeerscheinungen erkennen, wie weit man sich der Fl. mit dem richtigen Index bereits genähert hat. Vf. erläutert an Beispielen den systematischen Gang seines Verf. und giebt in einer umfangreichen Tabelle die Brechungsindizes der hauptsächlichsten Mineralien nebst anderen zur Bestimmung derselbe dienenden Eigenschaften, wie D., Härte, chemisches Verhalten, Farbe. (Z. anal. Ch.. **38.** 615—62. Oktober. [Juli.] 1899. Delft.) Woy.

M. E. Pozzi-Escot, *Mikrochemische Analyse.* In Fortführung von Ann. Chim. anal. appl. **4.** 303 und 334; C. **99.** II. 973 folgt die Besprechung der mikrochemischen Rkk. von Ca, Sr, Ba, Be, Mg, Zn, Cd, Cu, Ag, Hg, Al, La, Di unter Beigabe von Abbildungen der charakteristischen Krystallformen. (Ann. Chim. anal. appl. **4.** 375—80. 15/11. 1899.) Woy.

Rob. Henriques, *Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen.* Zu der Notiz von Herting (Chem.-Ztg. **23.** 768; C. **99.** II. 885) bemerkt Vf., dafs er bei der Schwefelbestimmung in organischen Substanzen mit der Eschka'schen Methode auch in ihrer Verbesserung von Hundeshagen, keine übereinstimmenden u. brauchbaren Resultate erhalten hat. Die von Herting empfohlene Methode von Unger ist dagegen für die Bestimmung des Schwefels in Kautschukwaren absolut unbrauchbar. Hierzu hat sich aufser der Methode von Carius allein die vom Vf. ausgearbeitete Methode bewährt. Die bereits Z. f. angew. Ch. **1899.** 802; C. **99.** II. 634 mitgeteilten kleinen Verbesserungen dieser Methode werden wiederum ausführlich mitgeteilt. Ob diese Methode auch bei Bestimmung des Schwefels in leicht flüchtigen Stoffen, wie Erdöl und gewisse Ligroine, anwendbar ist, müssen erst weitere Verss. zeigen. (Chem.-Ztg. **23.** 869. 11/10. 1899.) Woy.

A. Thiel, *Bemerkungen zu O. Herting's Mitteilungen über die brauchbaren Methoden zur Bestimmung des Schwefels in Eisen, Eisenkies etc.* (Chem.-Ztg. **23.** 768; C. **99.** II. 885.) Vf. wird demnächst eine gemeinsame Arbeit mit Küster veröffentlichen, welche die Theorie der Fällung der Schwefels. in Gg. von Eisen entwickeln wird. Die Resultate dieser Arbeit stehen mit den Angaben Herting's mehrfach in direktem Widerspruch. Reduktion mit Zink oder Zinnsalzen führte zu unbrauchbaren Ergebnissen. Bei anders lautenden Mitteilungen scheinen Kompensationen von Fehlern vorgekommen zu sein, welche die gewählte Methode ausnahmsweise brauchbar erscheinen lassen. Die in Aussicht gestellte Arbeit wird die vorliegende Frage klären. (Chem.-Ztg. **23.** 1015. 29/11. 1899.) Woy.

Adolf Riemer, *Bestimmung des Schwefels im Roh- und Flufseisen.* Das Wiborgh'sche Verf. ist, wie Vf. durch Vergleich mit der Brom- und H_2O_2-Methode in vielen Fällen gefunden hat, recht ungenau. So wurden bei derartigen, mit aller Vorsicht ausgeführten Vergleichsanalysen gefunden in Flufseisen statt 0,080—0,121—0,213%: nur 0,04—0,04—0,12% Schwefel und in Roheisen statt 0,067—0,116—0,133—0,229%: 0,04—0,07—0,06—0,14%. Vf. empfiehlt als schnelle und genaue Methode die Jodtitrationsmethode, bei welcher die durch Auflösen des Eisens in konz. HCl entwickelten Gase erst mit W. gewaschen und dann durch ammoniak.

Kadmiumacetatlsg. geleitet werden. Nach beendeter Entw. giebt man einen Überschufs titrierter Jodlsg. zu, säuert mit HCl an und nimmt den Jodüberschufs mit Thiosulfat zurück. Bei sehr genauen Bestimmungen wird der Nd. von CdS filtriert und gewaschen. (Stahl und Eisen **19**. 1064—65. 15/11. 1899. Eisenhüttenwerk Pastuchoff in Salin. Südrufsland.)

P. Truchot, *Die Bestimmung des Schwefels in Erzen, Abbränden u. a.* Hierbei bedient sich Vf. des folgenden, stets bewährten und ausgezeichnete Resultate gebenden Verf.: 1 g der feinst gepulverten Probe wird in einem bedeckten Becherglas mit 25 ccm konz. Salpeters. schnell bis zum Aufhören der roten Dämpfe erhitzt, abgekühlt, zweimal mit je 1 ccm Brom je 5 Minuten schwach erwärmt, auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft, mit 15 ccm HCl aufgekocht, mit 250 ccm W. verd., filtriert und sd. mit $BaCl_2$ gefällt. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 374—75. 15/11. 1899.) Woy.

E. Vincent, *Über einen neuen Vorgang für die titrimetrische Bestimmung des Jodkaliums.* Vf. benutzt hierzu das Verf. von Berthet, welches auf der Umsetzung der Jodate auf Jodide in Ggw. von S. beruht, indem er Jods. auf Jodkalium einw. läfst. Die Umsetzung verläuft dabei nach der Gleichung

$$6HJO_3 + 5KJ = 5KJO_3 + 3J_2 + 3H_2O.$$

$^5/_6$ des Jods, welche in Freiheit gesetzt werden, stammen vom Jodid. Das freigemachte Jod wird durch eine Hyposulfitlsg. titriert, welche Natriumdicarbonat enthält. Man löst 1 g Jodid in 1 l W., bereitet ferner eine Lsg. von 2 g Jods. im Liter. Je 100 ccm dieser beiden Lsgg. werden gemischt. Das freigemachte Jod wird gemessen mit einer 24,8 g Hyposulfit im Liter enthaltenden Lsg., welcher 2 g $NaHCO_3$ zugesetzt sind. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 481—83 1/12. Dijon.) Proskauer.

Ch. Marie, *Über die Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen.* Vf. empfiehlt folgendes Verf.: 1 g Substanz wird mit 15—20 ccm konz. HNO_3 auf dem Wasserbade erhitzt, dann ca. 5—6 g fein gepulvertes $KMnO_4$ zugesetzt, bis keine Entfärbung mehr stattfindet. Durch Zusatz von Natriumnitritlsg. zu der abgekühlten Fl. wird der Überschufs an $KMnO_4$ entfernt und das Mangansuperoxyd gelöst. Zur Entfernung der nitrosen Dämpfe wird die Lsg. einige Zeit gekocht und dann Molybdänlsg. zugesetzt. Das ausgefällte Phosphomolybdat mufs sorgfältig bis zur Entfernung jeder Spur Mn und Mo gewaschen werden. Beim Vergleich dieser Methode mit der Methode der Oxydation im geschlossenen Rohr wurden auch bei schwer oxydierbaren Substanzen, zu deren Zers. achtstündiges Erhitzen mit rauchender HNO_3 auf 200° nötig war, sehr gute Resultate erzielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 766—67. [13/11.* 1899.] Fakultät d. Wiss. Lab. f. angewandte Chemie.) Hesse.

Adolfo Casali, *Das neue Reaktiv Wagner für die Bestimmung des löslichen Anhydrids in den Thomasschlacken.* Vf. weist darauf hin, dafs er schon 1894 beobachtet hat, dafs zur Ermittelung des l. Anhydrids in den Schlacken eine wss. Lsg. von Citronens. weit geeigneter sei, als die in den Laboratorien übliche Anwendung von Ammoniumcitrat. Bei der Unters. einer Schlacke von Hügens aus Genua hatte Vf. gefunden: P_2O_5 a) mittels der Petermann'schen Lsg. 6,4% und b) mittels Citronens. 12,16%. Es ist daher bei Angaben des P_2O_5-Gehalts von Schlacken immer nötig, beizufügen, worauf sich die Analysendaten zu beziehen haben, ob auf das Reaktiv Citronens. oder die Ammoniumcitratlsg. (Staz. sperim. agrar. ital. **32**. 486 bis 488. Agrikulturchemisches Univ.-Lab. Bologna.) Roth.

A. Held, *Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern.* Zur Vermeidung verschiedener Unbequemlichkeiten bei der Bestimmung der freien und

gebundenen CO_2 in Mineralwässern hat Vf. einen App. zusammengestellt, in welchem die Bindung der CO_2 durch Kalk, das Absaugen u. Zersetzen des Calciumcarbonats durch SS. in bequemer Weise vorgenommen werden kann. Auch zur Filtration u. zum Auswaschen eines Nd., wobei gleichzeitig ein bestimmtes Gas (CO_2, H etc.) den Nd. umgeben soll, kann der App. angewendet werden. (Bull. Soc. Chim Paris [3] 21. 983—86. 20/11. 1899.) HESSE.

Adolf Beythien und Hans Hempel, *Über die Genauigkeit des Jörgensen'schen Verfahrens zur Bestimmung der Borsäure in Fleischkonserven und über die Trennung von Borsäure und Borax.* — I. Quantitative Bestimmung der Borsäure. Bei der quantitativen Bestimmung von Bors. hat sich bisher das JÖRGENSEN'sche Verf. am besten bewährt. Eine gegen Phenolphtaleïn neutralisierte wss. Lsg. von Bors. wird nach Zusatz einer hinreichenden Menge Glycerin wieder sauer, so dafs durch abermalige Titration mit Lauge der Gehalt an Bors. ermittelt werden kann, wenn vorher der Wirkungswert der Lauge durch Titration einer Borsäurelsg. von bekanntem Gehalte unter möglichst genauer Innehaltung der gleichen Mengen und Konzentrationsverhältnisse festgestellt worden ist. Vff. haben genau nach JÖRGENSEN's Vorschrift gearbeitet. Verbesserungsvorschläge von HÖNIG und SPITZ (Z. f. angew. Ch. 1896. 549; C. 96. II. 802) u. DE KONINGH (Amer. Chem. J.; J. Chem. Soc. London. 19. 55; C. 97. I. 944) haben sich nicht bewährt. Zur Einstellung der Lauge diente reine krystallisierte Bors. Vff. stellten fest, dafs bei Anwendung reiner Chemikalien nach dem genannten Verf. durchaus zufriedenstellende Ergebnisse erhalten werden, dafs ferner bei gelindem Erhitzen der angesäuerten Borsäurelsg., sowie beim Glühen des alkal. Abdampfrückstandes nennenswerte Verluste an Bors. nicht stattfinden. Der gröfste Verlust betrug 1,66% der angewandten Borsäuremenge.

Weiter wurden abgewogene Mengen frischen gehackten Rindfleisches mit abgemessenen Mengen einer Borsäurelösung bekannten Gehaltes vermischt, in einem geräumigen Kolben mit W. übergossen, mit starker Natronlauge bis zur deutlich alkal. Rk. versetzt, nach mehrstündigem Erwärmen abfiltriert, das Ausziehn dreimal wiederholt. Die vereinigten Filtrate wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand völlig verascht, die Asche mit Schwefels. aufgenommen, gelinde erhitzt, nach dem Abkühlen gegen Phenolphtaleïn genau neutralisiert, die etwa 50 ccm betragende Fl. mit 25 ccm Glycerin versetzt und titriert. Ein Zusatz von A. leistet zur scharfen Erkennung des Farbenumschlages gute Dienste. Besonders wichtig ist der Zusatz eines erheblichen Alkaliüberschusses, da sonst beim Veraschen Verluste eintreten. Die gröfsten Abweichungen, erhalten bei einer Menge von 0,1 g Bors. auf 100 g Fleisch, betrugen —5,06% bis +1,67% der angewandten Borsäuremenge.

Gleich gute Ergebnisse lieferten Verss., bei denen das zeitraubende Ausziehen mit W. umgangen und das Fleisch direkt verascht wurde. Hierbei ist sorgfältig darauf zu achten, dafs vor dem Veraschen alle Teile der Probe gründlich mit Lauge durchtränkt sind. Man trocknet die Fleischmenge in einem Trockenschrank, zerreibt den trocknen und harten Rückstand in einem Mörser und verascht ihn portionsweise in einer ziemlich geräumig zu wählenden Platinschale. Die Kohle wird mehrfach mit h. W. ausgezogen werden müssen, die Asche schliefslich wie oben weiter behandelt. Die Differenzen bei dieser Art Arbeit betrugen — 5,44% bis +0,96% der angewandten Borsäuremenge. Durch diese Verss. ist die Behauptung LIEBREICH's, die heutigen Methoden zur Borsäurebestimmung seien unbrauchbar und gäben bis zu 30% falsche Werte, als widerlegt zu betrachten.

II. Über die Abnahme des Borsäuregehaltes beim Wässern und Kochen des Fleisches. Gegen die Beanstandung der konservierten ausländischen Fleischwaren auf Grund ihres hohen Gehaltes an Bors. ist eingewendet worden, dafs das konservierte Fleisch, insbesondere amerikanisches Pökelfleisch, nicht zum Genufs

in rohem Zustande bestimmt sei, sondern erst nach einer entsprechenden Zubereitung durch Kochen oder sonstwie gegessen werde, wobei der gröfste Teil der vorhandenen Bors. verloren ginge. Amerikanisches Pökelfleisch mit 1,12°/₀ und 1,17°/₀ Bors. verlor durch Abwaschen und selbst bis zwölfstündiges Wässern nicht mehr als 0,41°/₀ Bors. Beim Kochen gingen 0,59°/₀ und 0,67°/₀ Bors. fort, und die erhaltene Bouillon enthielt 0,60°/₀ und 0,57°/₀ Bors., berechnet auf die Menge des ungewässerten Fleisches, aus dem die Bouillon stammte. Beim Verzehren einer Mahlzeit von 175 g Fleisch und der aus diesen erhaltenen Bouillon würden 2,06 und 1,78 g Bors. eingenommen worden sein. Vff. raten dringend die Entfernung der Bouillon an.

III. Über die Trennung von Borsäure u. Borax. Die Verss. hierüber sind noch nicht abgeschlossen. Vff. glauben, im Aceton ein Mittel gefunden zu haben, um aus eingetrockneten Gemischen beide Stoffe durch Extraktion der Bors. trennen zu können. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **2**. 842—51. November. Chem. Untersuchungsamt der Stadt Dresden.) WOY.

George Tate, *Bestimmung des Siliciums in Ferrochrom und der Kieselsäure in Chromerzen.* 1—2 g Substanz werden mit etwa der fünffachen Menge Na_2O_2 in einem Nickeltiegel geschmolzen, der Tiegel mit Inhalt in einer geräumigen Nickelschale mit W. behandelt, HCl bis nicht ganz zur völligen Sättigung der Alkalität zugegeben und zur Trockne eingedampft. Den Rückstand bringt man möglichst in die Mitte der Schale und setzt auf einmal 40 ccm konz. Schwefels. zu. Man erhitzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen, giebt nach dem Erkalten vorsichtig W. zu, spült den Schaleninhalt in eine Porzellanschale über und kocht die auf etwa $^1/_4$ Liter gebrachte Fl. $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde, bis zur völligen Lsg. der Sulfate. Die Kieselsäure wird abfiltriert, geglüht und gewogen, ihre Reinheit durch Flufss. festgestellt. Das Verf., bei dem 90—95°/₀ des Chroms verflüchtigt werden, giebt sehr genaue Resultate. (Chem. News **80**. 235. 17/11. 1899. Liverpool.) WOY.

H. Cormimboeuf, *Zur Gehaltsbestimmung von Wasserstoffsuperoxyd.* Vf. weist darauf hin, dafs das von DEROIDE, Ann. Chim. anal. appl. **4**. 292; C. **99**. II. 847, empfohlene Titrationsverf. von H_2O_2 mit $KMnO_4$ schon lange bekannt und üblich ist: Er empfiehlt seinerseits (als angeblich kaum bekannt), den Gehalt von H_2O_2 durch Messen des bei $KMnO_4$-Zusatz entwickelten Sauerstoffs zu bestimmen. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 381—82. 15/11. 1899.) WOY.

H. Nissenson, *Analyse von Weifsmetall.* In letzter Zeit kommen vielfach unter dem Namen Weifsmetall Legierungen auf den Markt, die zu maschinentechnischen Zwecken dienen und neben etwa 80°/₀ Blei und etwas Kupfer teils 6°/₀ Sb und 12°/₀ Sn, teils 12—15°/₀ Sb und 3—5°/₀ Sn enthalten. Vf. analysiert derartige Legierungen, indem er 1 g Substanz bei 6°/₀ Sb mit 4 g Weins., bei 12—15°/₀ Sb mit 2 g Weins. und 12 ccm W. versetzt, mit 4 ccm Salpeters. D. 1,4 schwach erwärmt, nach völliger Lsg. weiter mäfsig stark mit 4 ccm konz. Schwefels. erwärmt, bis die Entw. roter Dämpfe aufhört u. die weifser Bläschen beginnt, worauf sofort vom Feuer genommen und etwas k. W. zugesetzt wird. Die vom ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrierte Fl. wird mit NaOH alkal. gemacht, mit 50 ccm einer kalt gesättigten Lsg. von Schwefelnatrium aufgekocht, vom Kupfer abfiltriert und das Filtrat in einer Platinschale bei etwa 3 V und 1,5 A elektrolysiert. Die vom Sb abgegossene Fl. wird zur Umwandlung des Schwefelnatriums in Schwefelammon mit 25 g Ammonsulfat versetzt und das Zinn in der Wärme in gleicher Weise elektrolytisch abgeschieden. Auf diesem Trennungswege erhält man in verhältnismäfsig kurzer Zeit gute Resultate. (Chm.-Ztg. **23**. 868—69. 11/10. 1899.) WOY.

Max Passon, *Zur Kalkbestimmung nach der Citratmethode.* Die vom Vf. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 776; C. **98**. II. 679) veröffentlichte Methode hat gegen die ge-

wöhnliche Acetatmethode mehrfach geringere Werte geliefert. Durch Bestimmung des Kalks in Lsg. bekannten Wertes, die mit Eisen, Thonerde und Phosphors. versetzt wurden, beweist Vf., daſs seine Methode die richtigen, die Acetatmethode dagegen zu hohe Werte liefert. Bei Anwesenheit von Mangan geben beide Methoden durch Niederreiſsen von Mangan zu hohe Resultate, so daſs das Mangan zuvor entfernt werden muſs. Statt 10%iger Citronensäurelsg. nimmt Vf. jetzt die 2%ige WAGNER'sche Lsg. Der durch Neutralisieren mit NH_3 entstehende Nd. wird mit dieser Lsg. bis zum Eintritt der alten Färbung versetzt, dann noch 20 ccm Lsg. zugegeben, verd. und die Fällung mit einem groſsen Überschuſs von Ammonoxalat sd. vorgenommen. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1153—55. 28/11. Landwirtschaftl. Versuchsstation Jersitz-Posen.) WOY.

Philip E. Browning, *Die titrimetrische Bestimmung des Cers.* Mit **G. A. Hanford** und **F. J. Hall**, hat Vf. zunächst in Gemeinschaft eine Modifikation der BUNSEN'schen Methode (LIEBIG's Ann. **105**. 49; C. **58**. 282) ausgearbeitet. Abgewogene Mengen (0,1—0,2 g) von reinem chamoisfarbenen Cerdioxyd werden in einen 100 ccm Kolben mit Glasstöpsel gebracht, 1 g reines KJ und einige Tropfen W. hinzugefügt und darauf durch 5 Minuten langes Durchleiten von CO_2 die Luft aus dem Kolben verdrängt. Man läſst jetzt 10 ccm reiner, konz. HCl in den Kolben laufen, verschlieſst diesen, erhitzt ihn etwa eine Stunde lang vorsichtig auf dem Wasserbade, bis alles CeO_2 gel. ist, verd. den Inhalt des Kolbens nach dem Erkalten auf etwa 400 ccm und titriert das nach folgender Gleichung:

$$3CeO_2 + 8HCl + 2KJ = 2CeCl_3 + 2KCl + 4H_2O + J_2$$

freigemachte J durch Thiosulfat. Die in einem blinden Vers. freigemachte Menge J entsprach 0,04 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg.; sie wurde bei den Bestimmungen als Korrektion in Rechnung gebracht. Die Verss., das freigemachte J nach der Neutralisation der HCl durch As_2O_3 zu titrieren, gaben keine befriedigenden Resultate.

Mit **Wm. D. Cutler** studierte Vf. ferner die Einwirkung der arsenigen S. auf Cerdioxyd, doch gelang die Reduktion des CeO_2 im Sinne der Gleichung:

$$4CeO_2 + As_2O_3 = 2Ce_2O_3 + As_2O_5$$

wegen der Schwerlöslichkeit des reinen CeO_2 in SS. nicht. Das rohe, braune Cerdioxyd ist dagegen in SS. ll., es enthält nach MENGEL (Z. anorg. Ch. **19**. 67; C. **99**. I. 377) ein Dioxyd des Praseodidyms, welches sich gegen reduzierende Agenzien wie CeO_2 verhält, sodaſs eine Bestimmung des Ce auf diesem Wege unmöglich ist. Obendrein konnten Vff. durch diesbezügliche Verss. feststellen, daſs die arsenige S. nicht die vollständige Reduktion des CeO_2 zu Ce_2O_3 bewirkt.

Mit **Leo A. Lench** hat Vf. schlieſslich gemeinsam die von STOLBA (Sitzungsberichte d. kgl. böhmisch. Ges. des Wiss. v. 4/7. 1879; C. **79**. 812) gemachten Angaben über die Bestimmung des Ceroxalates durch Permanganat nachgeprüft. Die Resultate dieser Prüfung bestätigen die Angaben von STOLBA. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **8**. 451—59; Z. anorg. Ch. **22**. 297—307. 15/11. 99. New-Haven. The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Döhler, *Beitrag zur Chrombestimmung im Eisen und Stahl.* Fällt man die unter Luftabschluſs hergestellte salzs. Lsg. von 2,5—5 g Eisen oder Stahl durch aufgeschlämmten kohlens. Baryt, so wird nach Vf.'s Beobachtungen nicht, wie in den Lehrbüchern angegeben wird, gleich das erste Mal alles Chrom ausgefällt. Der in Lsg. bleibende, durch eine zweite Fällung abtrennbare Teil des Chroms wächst mit der Höhe des überhaupt vorhandenen Chromgehaltes. Vf. wiederholt deshalb die Fällung mit aufgeschlemmtem kohlens. Baryt, schmilzt dann die abfiltrierten vereinigten Ndd. nach vorsichtigem Veraschen der Filter in einem Porzellantiegel mit

5 g Natronkalicarbonat mit 2 g Salpeter 1/2 Stunde über dem Gebläse, zieht die Schmelze mit h. W. aus, scheidet im Filtrate die gelöste SiO_2 durch Eindampfen mit HCl ab und bestimmt, wie üblich, Chrom und Thonerde. Tiegel von Pt, Ag oder Ni sind zum Schmelzen nicht verwendbar. (Chem.-Ztg. **23**. 868. 11/10. 1899.) Woy.

C. **Reichard**, *Über die quantitative Bestimmung der Mangansäure in Gegenwart von Mangansalzen, bezw. die Analyse der beiden Manganverbindungen nebeneinander mittels arseniger Säure in alkalischer Lösung.* Das (Chem.-Ztg. **23**. 801; C. **99**. II. 886) mitgeteilte Verf. läfst sich anwenden, um Mangansalze neben Salzen der Mangansäure zu bestimmen. Man fällt die Mangansalze zuvor durch Zusatz von NaOH, bestimmt dann die Mangansäure durch arsenige S., wägt den auf dem Filter zurückbleibenden Nd. und erhält die Menge der Mangansalze aus der Differenz der Wägung und Titration.

Ein zweites Verf., das einen Überschufs von Mangans. voraussetzt und nur in völlig neutralen, von Eisenoxyd und Chromoxyd freien Lsgg. ausführbar ist, besteht darin, das man die Mangansalze durch Erwärmen auf 80° durch das Kaliumpermanganat zur Fällung bringt. Man bestimmt also einmal die Gesamtmenge des $KMnO_4$, dann die nach Erwärmen auf 80° verbliebene Menge und berechnet aus der Differenz die vorhandenen Mangansalze. Ein drittes Verf., darauf beruhend, dafs Mangansalze in alkal. Lsg. durch arsenige S. als Arsenite gefällt werden, ist noch in Bearbeitung. (Chem.-Ztg. **23**. 867—68. 11/10. 1899.) Woy.

J. **Girard**, *Zur Kupferbestimmung.* Statt der umständlichen und lange Zeit zur Vollständigkeit in Anspruch nehmenden Fällung des Kupfers als Cu_2S durch H_2S oder Schwefelammonium empfiehlt Vf. die Fällung des Kupfers durch Erhitzen mit einem Überschufs von Natriumhyposulfit über 80° C. hinaus. Hierbei fallen Cu_2S und Schwefel. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 382—83. 15/11. 1899.) Woy.

Carlo Montanari, *Über schnelle Bestimmung des Reinheitsgrades in Kupfersulfaten des Handels und der Menge des Kupfersulfats, enthalten im Schwefelkupfer.* Nach den Verss. des Vf.'s eignet sich die Methode von Zecchini (Staz. sperim. agrar. ital. **32**. 117; C. **99**. I. 1085) zu schnellen, exakten Kupferbestimmungen, besonders wenn man statt der von Zecchini empfohlenen Lsgg. 1/10 n.-Lsgg. verwendet. Auch bei Analysen von Schwefelkupfer liefert dieses Verf. gute Resultate, dagegen hält Vf. die Methode von Scarlata (Mon. scient. [4] **13**. I. 409; C. **99**. II. 140) für umständlich und ungenau. (Staz. sperim. agrar. ital. **32**. 479—85. [15/7. 1899.] Agrikulturchemisches Univ.-Lab. Pisa.) Roth.

Pericle Torelli, *Analytische Winke bezüglich der Verfälschungen des süfsen Mandelöls.* In einer Tabelle stellt Vf. die Farbenrkk. zusammen, die reines Mandelöl, sowie Gemische desselben mit Aprikosenkernöl und Sesamöl mit verschiedenen Reagenzien, wie HNO_3, D. 1,18 und 1,40, H_2SO_4, D. 1,84, NaOH, D. 1,332, einem Gemische gleicher Teile H_2SO_4, HNO_3 und dest. W. etc., geben. Doch ist ein sicheres Urteil über die Natur des Mandelöls nur durch Bestimmung der Jodzahl und der Verseifungszahl zu fällen, die für reines süfses Mandelöl 96—99, resp. 194—195 betragen. (Boll. Chim. Farm. **38**. 699—701. November [Mai] 1899.) Roth.

Ernst Täuber, *Über die Prüfung schwefelhaltiger organischer Substanzen auf Stickstoff.* Bei der Lassaigne'schen Stickstoffprobe organischer schwefelhaltiger Verbb. ist der von Jacobsen empfohlene Zusatz von Eisenpulver unnötg, ja er veranlafst häufig dadurch zu Irrtümern, dafs das Eisen beim Luftzutritt in der glühenden Schmelze zur B. von Cyaniden Anlafs giebt. Die Lassaigne'sche Probe giebt unter allen Umsänden (vgl. Graebe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1178) zuverlässige Resultate, wenn man ca. 0,02 g Substanz mit 0,2 g frisch geschnittenem Kalium im

Reagensrohr unter Schütteln zunächst nur so weit erwärmt, dafs das eben geschm. Metall die Substanz gut umhüllt, dann unter Drehen des Glases ganz allmählich die Temperatur steigert und schliefslich 2 Min. kräftig glüht; zum Ablöschen der Schmelze genügen 6—8 ccm W. — Die Beobachtung der stickstoffübertragenden Wirkung des Eisens ist schon 1880 von V. ADLER zur *Herstellung von Alkalicyaniden* verwertet worden, doch sind die Patente desselben nach sechsjährigem Bestehen erloschen. Die vom Vf. in ähnlicher Richtung geführten Verss. sind noch nicht abgeschlossen; sie ergaben, daß sich beim Glühen von Soda mit möglichst fein verteiltem Eisen unter Luftzutritt 10—25% Cyanid bilden, und dafs andere Metalle (Mg, Wo, Cr, Ni) weit schwächer als Fe wirken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3150—54. 27/11. [14/11.] 1899. Technolog. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

J. Schindelmeiser, *Zum Nachweis des Nikotins*. Vf. hat für Nicotin eine bis 0,0005 g empfindliche, lang andauernde Farbenrk. gefunden, welche es neben Coniin zu erkennen gestattet, wenn der Geruch im Stich läfst. Versetzt man unverharztes Nikotin mit einem Tropfen 30%igem, ameisensäurefreiem Formaldehyd und fügt dann einen Tropfen konzentrierte Salpeters. hinzu, so färbt sich die Lsg. intensiv rosarot. Läfst man das Gemisch von Nikotin und Formaldehyd einige Stunden stehen, so bildet sich ein fester Rückstand, der auf Zusatz eines Tropfens Salpeters die Färbung noch schöner zeigt. 0,005—0,1 g Nikotin giebt eine dunkelrote, verharztes Nikotin eine blutrote Färbung. Man nehme recht wenig Formaldehyd, weil die Lsg. sich sonst nach einiger Zeit grün färbt und verpufft. Die Lsg. von Formaldehyd und Nikotin darf nicht auf dem Wasserbade eingedampft werden, da sie sich sonst ebenfalls zersetzt u. verpufft. Statt Formaldehyd kann auch konz. Ameisens genommen werden. Mit Acetaldehyd oder konz. Essigs. ist die Rk. weniger scharf und gröfsere Mengen Nikotin sind nötig.

Piperidin, Trimethylamin, Pyridin, Chinolin, Pikolin und Anilin geben unter gleichen Umständen keine Färbung. Extrakte aus faulendem Pferdefleisch und den Eingeweiden mit Zinn, Quecksilber, Arsen vergifteter Tiere, welche in der nach STAS-OTTO für Nikotin und Coniin üblichen Weise ausgezogen worden waren, gaben die Rk. nicht. (Pharm. Centr.-H. **40**. 703—4. 16/11. 1899. Pharm. Lab. zu Jurjew.) WOY.

Hans Kreis u. Ernst Rudin, *Zum Nachweis des Phytosterins und Cholesterins in Fetten*. Die von KREIS u. WOLF (Chem.-Ztg. **22**. 805; C. **98**. II. 903) mitgeteilte Isolierungsmethode von Phytosterin und Cholesterin aus Fetten durch Extraktion der Kalkseife mit A. giebt zwar sehr reine Prodd. mit quantitativ aber nur sehr wenig befriedigender Ausbeute. Grund hierfür ist das schlechte Eindringen des A. in die in der Wärme mehr und mehr zusammenschmelzende Kalkseife. Vff. umgehen diese Schwierigkeit durch folgende Arbeitsweise: Die Kalkseife wird in der alten Weise hergestellt, die fein gepulverte Seife aber eine Stunde unter öfterem Umschütteln mit 100 ccm eines Gemisches gleicher Teile A. und Ä. stehen gelassen, dann durch Filterpapier abgesaugt, mit 50 ccm A.-Ä. nachgewaschen, aus dem Filtrate der Ä. abdestilliert und nach Zugabe von 3 ccm 40%igem NaOH und 20 g Quarzsand zur Trockene eingedampft. Der im Trockenschranke eine Stunde lang getrocknete Rückstand wird dann im Soxhletapp. eine Stunde mit Ä. extrahiert und aus A. umkrystalliert. Krystallisation auf dem Objektträger nach ZETSCHE (Pharm. Centr.-H. **39**. 877; C. **99**. I. 150) giebt prägnantere Bilder, als die BÖMER'sche Methode des Auskrystallierenlassens in Schälchen. Vff. erhielten nach ihrem Verf. Phytosterin aus Cottonöl 0,1480, Cholesterin aus Butter 0,1754, Cholesterin-Phytosterin aus Schweinefett mit 5% Cottonöl 0,0768 g aus je 50 g Fett. (Chem.-Ztg. **23**. 986. 18/11. 1899. Basel.) WOY.

I. Freundlich, *Ein Beitrag zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fettsäuren.* Bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fetts. nach der DALICAN'schen Methode liegt eine Fehlerquelle darin, daſs der Punkt, bei welchem man mit dem Rühren des Thermometers aufzuhören hat, nur schwer richtig zu treffen ist. Sobald man mit dem Rühren nicht nur wenige Zehntel Grad unter dem wahren Erstarrungspunkt aufhört, wird bei dem nachherigen Steigen der Temperatur der richtige Erstarrungspunkt nicht mehr erreicht, und dieser wird mehrere Zehntel zu niedrig gefunden. Vf. schlägt deshalb folgende Änderung des Verf. vor, bei welcher meist völlige Übereinstimmung, in ungünstigstem Falle nur Differenzen von 0,05—0,1° gegen den wahren Erstarrungspunkt erhalten werden.

Man beginnt mit dem Rühren bei einer möglichst tiefen, aber sicher noch über dem Erstarrungspunkte liegenden Temperatur. Es wird ganz kurz, etwa je zweimal nach rechts und links gerührt, das Thermometer in Ruhe gebracht und abgelesen. Sinkt der Quecksilberfaden, so wird wieder in gleicher Weise gerührt. In dem Augenblicke, wo das Quecksilberniveau sich 30—40 Sekunden sich nicht verändert, rührt man etwas länger, im ganzen 15—25-mal. Während des Rührens sinkt die Temperatur, um im Ruhezustande des Thermometers sofort wieder zu steigen bis auf einen höchsten Punkt, bei welchem das Quecksilber 3—5 Minuten verharrt. Dieses ist der wahre Erstarrungspunkt. (Chem.-Ztg. **23**. 1014. 29/11. 1899.) WOY.

B. Hafner, *Zur Glycyrrhizinbestimmung im Succus Liquiritiae.* 10 g des grob gepulverten Succus werden in einem Kolben mit 200 ccm 95%igem A. und 25 ccm n.-Schwefels. auf dem Wasserbade einige Stunden mäſsig erwärmt, bis die Extraktion vollständig ist, und der Rückstand nach Auswaschen mit 95%igem A. aschgrau erscheint und nur aus Mineralstoffen und Stärke besteht. Das mit NH_3 schwach alkal. gemachte Filtrat wird mit dem gleichen Vol. W. verd., der A. auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand nach Zusatz von W. (bis 100 ccm) und einigen Tropfen NH_3 filtriert und mit verd. Schwefels. unter beständigem Rühren gefällt. Der flockige Nd. von Glycyrrhizins. wird filtriert, mit 2—3%iger Schwefels. so lange gewaschen, bis das Waschwasser klar abläuft, mit dem Filter im Exsikkator getrocknet, dann in einem Becherglas auf dem Wasserbade mit Aceton extrahiert. Aus dem Auszuge wird das Aceton nach Zusatz von aufgeschlämmtem $BaCO_3$ und W. in einem hohen Becherglase auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit 200 ccm h. W. übergossen unter beständigem Rühren digeriert, filtriert und bis zur Farblosigkeit gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden in gewogener Schale abgedampft, bei 100° getrocknet und gewogen. Der glycyrrhizinsaure Baryt soll theoretisch 18,76% Ba enthalten, was durch Abrauchen mit Schwefels. festgestellt werden kann. (Z. Österr. Apoth.-V. **37**. 542 durch Pharm. Centr.-H. **40**. 708—9. 16/11. 1899.) WOY.

M. Wintgen, *Ein Nachwort zu der Formaldehydbestimmung in der Luft.* Die Auslassungen des Vf. richten sich gegen die Einwände von PEERENBOOM, welche der Letztere gegen den Vf. geäuſsert hatte (Hygien. Rdsch. **9**. 753. 757; C. **99**. II. 454. 55) Die in der Erwiderung von PEERENBOOM angegebene Fehlerquelle, daſs die Formaldehyddämpfe in einer 1 m langen Entnahmeröhre sich kondensieren u. ist durch die niederen Temperaturen, welche bei den Verss. P.'s herrschten, durch das langsame Durchleiten der zu untersuchenden Luft bedingt. Vf. hat bei seinen Bestimmungen die Fehler dadurch herabgemindert, daſs er die Absorptionsgefäſse im Versuchszimmer selbst, welches die Formaldehydämpfe enthielt, aufgestellt hatte, und die Luft schneller durchleitete. Schlieſslich begründet Vf. noch seine von PEERENBOOM angezweifelte Angabe, daſs die von diesem beobachtete Abnahme des Gehaltes der Jodlsg. beim Durchleiten von Luft auf Verdunstung beruhe. (Hygien. Rdsch. **9**. 1173—74. Berlin.) PROSKAUER.

G. Patein u. E. Dufau, *Die Bestimmung des Zuckers im Harn von Diabetikern.* (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 375; C. **99**. I. 694.) Vff. haben die Wirkung ihres Quecksilbernitrat-Reagenses bei der Klärung von Harn weiter studiert. Sie bereiten das Reagens durch Lösen von 200 ccm saurem Quecksilbernitrat in 500 bis 600 ccm dest. W., Zusatz von Natronlauge, bis zum Eintreten eines leichten gelben Nd. und füllen zum Liter auf. 50 ccm Harn werden mit dem Reagens versetzt, bis Neufällung nicht mehr eintritt, dann tropfenweise unter beständigem Schütteln Natronlauge bis zur ganz schwach alkal. Rk. zugegeben und zu 100 oder 150 ccm aufgefüllt. Das Filtrat kann ohne weiteres titriert oder in Glasrohren polarisiert werden. Bei Verwendung von Metallrohren mufs der Rest des gel. Quecksilbers entfernt werden, am besten durch Na-Hypophosphit. Bei derartig geklärtem Harn stimmen polarimetrische und titrimetrische Zuckerbestimmung stets völlig überein. Vff. können die Mitteilung von PELLET (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 253; C. **99**. II. 574) insofern bestätigen, als bei Anwendung von Bleiessig zur Klärung in manchen Fällen weniger Zucker erhalten wird, als bei Anwendung von Bleizucker. Dagegen werden gewisse linksdrehende Eiweifskörper, namentlich Peptone, durch diese beiden Klärungsmittel nicht, wohl aber durch Quecksilbernitrat ausgeschieden. Anwesenheit solcher Eiweifskörper führt bei Anwendung der Bleiacetate zur Klärung zu völlig falschen Ergebnissen. BÉHAL hat derartige Eiweifskörper aus dem Harn isoliert. Sie waren durch $MgSO_4$ nicht aussalzbar, sind durch Essigs. nicht fällbar, zwar durch Salpeters., aber in einem Überschufs davon ll., geben die Ferrocyankalium-Fällung und werden durch Kochen koaguliert. Vff. empfehlen, den Zucker im Harn stets gleichzeitig durch Polarisation und Titration zu bestimmen. Sobald die beiden Resultate nicht stimmen, ist mit Quecksilbernitrat zu klären. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 433—38. 15/11. 1899.) WOY.

Umberto Morini, *Modifikationen zur Methode von Duclaux für die Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes in der Milch und in der Butter.* Für Unterss. von Butter, die besonders viel W. und Proteïnsubstanzen enthält, eignet sich nach den Verss. des Vf.'s vornehmlich die Methode von DUCLAUX („Le lait" **1887**. 20 und 176, sowie Principes de laiterie S. 111 und 258). Jedoch verwendet Vf. statt 2—3 g Butter, wie DUCLAUX angiebt, 20 g und empfiehlt zum Extrahieren des Fettes den von O. FÖRSTER angegebenen App. (Z. anal. Ch. **27**. 30), den Vf. näher beschreibt. Zum Schlufs giebt Vf. genau die Arbeitsweise an und teilt Analysen mit, die die Brauchbarkeit der modifizierten DUCLAUX'schen Methode für Milch und Butter erweisen. (Staz. sperim. agrar. ital. **32**. 517—30. [Juli 1899.] Chemisch-pharmazeutisches Univ.-Lab. Bologna.) ROTH.

R. Lézé, *Bestimmung des Fettes in Milch.* Die Methode RAMSCHEN ist in Grignon von FOUARD wie folgt ausgebildet worden: Man löst 8 g Ätzkali in 10 ccm reinen NH_3 des Handels, 55 ccm Äthylalkohol, 15 ccm Amylalkohol und füllt mit NH_3 zu 100 ccm auf. In ein Kölbchen von 50—60 ccm Fassungsraum mit langem Halse, der in ccm, im Umfange von 2—3 ccm in 1/10 ccm geteilt ist, giebt man 36 ccm Milch und 10 ccm obiger Mischung, stellt unter Schwenken 10 Minuten in ein sd. Wasserbad ein, bringt dann durch Zusatz von w. W. das sich klar abscheidende Fett in den Hals des Kölbchens, stellt in W. von 40° C. ein und liest die Fettschicht bei dieser Temperatur ab. Durchschnittlich hat Milchfett D^{40}. 0,90. Der vierte Teil des abgelesenen Vol. giebt g Fett in 1 l Milch. Die Resultate dieser Methode stimmen mit denen der Extraktionsmethode bestens überein. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 371—72. 15/11. 1899. École de Grignon.) WOY.

A. Ruffin, *Über Veränderungen der Konstanten des Butterfettes unter dem Einflufs der Fütterung.* Vf. findet in der Arbeit von BAUMERT und FALKE (Z. Unters.

Nahr.-Genufsm. 1. 665; C. 98. II. 1108) zahlreiche analytische Anomalien. So soll Zusatz von Sesamöl die Refraktion erhöhen, während bisher durch Zugabe von Pflanzenfetten, ausgenommen Kokosfett, immer eine Erniedrigung beobachtet worden ist. Die Verseifungszahlen sind ganz auffällig niedrig, so bei Sesamölfütterung 208, was einem Gehalte der Butter an 10—12% Sesamöl entsprechen würde. Umgekehrt wird bei Fütterung von Kokosöl eine Verseifungszahl 260 gefunden, während reines Kokosöl eine solche von 250 hat.

Vf., der ähnliche Beobachtungen über den Einflufs des Futters auf die Butterzusammensetzung schon 1890 veröffentlicht hat, erhielt bei Futterversuchen mit verschiedenen Sorten Ölkuchen Zahlen innerhalb folgender Grenzen:

	Refraktion	Verseifungszahl	Flüchtige Fettsäuren
Gewöhnliches Futter, Heu, Luzerne . .	30 —33	224 —232	27,6—34,9
Baumwollsaatkuchen	28,5—30	222 —228	26,4—29
Desgleichen und gewöhnliches Futter . .	29,5—30	221 —229	28,4—30
Erdnufskuchen	30 —31	225 —228	26,9—29
Desgleichen und gewöhnliches Futter . .	28 —30	221,9—229	28 —32
Kokoskuchen	32 —33	231 —240	25,5—31

Es bleibt zu beachten, dafs meist eine Durchschnittsbutter zur Unters. kommt, bei welcher die Folgen besonderer Fütterungsweisen sich ausgleichen können. Butter von Kühen, welche ausschliefslich mit einem eine abnorme Butter bedingenden Futter genährt werden, wird in der Praxis nur höchst selten einmal zur Unters. gelangen. (Ann. Chim. anal. appl. 4. 383—85. 15/11. 1899.) Woy.

Gustav Ullmann, *Prüfungsmethode der in der Färberei verwendeten Gerbmaterialien und der basischen Farbstoffe.* (Vorläufige Mitteilung.) Giebt man zu einer aus Tannin und einem für dieses hinreichenden Quantum eines Antimonsalzes gebildeten Fällung die Lsg. eines basischen Farbstoffes im Überschusse zu, so tritt quantitativ so viel Farbstoff in das Antimontannat ein, als dem vorhandenen Tannin entspricht, und der gebildete Lack fällt als in k. W. fast unl. Flocken aus. Man filtriert vom Lack ab und bestimmt den noch vorhandenen, unverbrauchten Farbstoff kolorimetrisch in einem Teil des auf ein bestimmtes Quantum aufgefüllten Filtrates. Ein der Qualität nach unbekannter Farbstoff kann hiermit durch ein als Type geltendes Tannin und umgekehrt ein Gerbmaterial durch einen bekannten Farbstoff bewertet werden. Die aufserordentliche Farbkraft der basischen Farbstoffe, von denen viele noch in einer Verdünnung von 1:10000000 erkennbar sind, und die Fähigkeit des menschlichen Auges, Unterschiede in der Farbentiefe sehr deutlich zu erkennen, geben der kolorimetrischen Methode grofse Genauigkeit. Das Verf., das die Gerb- und Farbstoffe auf Grund derselben charakteristisches Wechselwirkung bestimmt, die ihrer späteren Verwendung in der Färberei zu Grunde liegt, giebt gute und mit der Praxis übereinstimmende Resultate. Der Grad der Verdünnung der kolorimetrisch zu bestimmenden Lsg. richtet sich nach der Farbe des Farbstoffes, bei lichteren geht man zweckmäfsig mit der Verdünnung nie zu weit. (Chem.-Ztg. 23. 1014—15. 29/11. 1899.) Woy.

Jean Effront, *Über die Bestimmung der Verdauungsprodukte des Pepsins.* (Schlufs von Chem.-Ztg. 23. 770; C. 99. II. 889.) Verf. untersucht Peptonisierungsprodd. nach folgendem Gange, bei welchem die zu fällenden Lsgg. 5—10% Eiweifskörper enthalten sollen und alle Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl ausgeführt werden. 1. Gesamtstickstoff. 10—20 ccm der Lsg. werden im Zersetzungs-

kölbchen nach schwachem Ansäuern eingedampft und nach KJELDAHL behandelt. 2. Gesamteiweifsstoffe. Zur Fällung dient Phosphorwolframs., hergestellt durch Versetzen einer sd. 5%igen Lsg. von Natriumwolframat mit 10 Vol. % medizinischer Phosphors., einstündiges Kochen und Zusatz von 15 Vol. % HCl nach dem Abkühlen. Bei der Analyse werden 5—10 ccm der Eiweifslsg. in 100 ccm des Reagens eingegossen, nach 12 Stunden filtriert, mit $^1/_2$ n. HCl ausgewaschen, getrocknet und samt dem Filter in das Zersetzungskölbchen eingebracht. Faktor ist 6,25. 3. Syntonine. 20—40 ccm der Fl. werden durch Koagulation unter Druck von Albuminen befreit und mit verd. NaOH (1:10) neutralisiert. Der Nd. wird abfiltriert, mit dest. W. gewaschen, getrocknet und kjeldahlisiert. Mit gröfserer Genauigkeit werden die Syntonine durch Differenz bestimmt, indem man mit Phosphorwolframs. die Gesamteiweifsstoffe bestimmt einmal in der ursprünglichen Lsg., dann in der durch Neutralisation von Syntoninen befreiten Lsg. 4. Proteosen. Dieselben werden durch Tanninweins. gefällt. Man löst 50 g Tannin in 500 ccm W., setzt 50 ccm n. NaOH zu, füllt zum Liter und giebt 15 ccm einer 10%igen Weinsäurelsg. zu. Die zu untersuchende Fl. wird durch Koagulation unter Druck von Albuminen befreit, 30 ccm der albuminfreien Fl. zur Entfernung der Syntonine neutralisiert, auf 33 ccm gebracht, filtriert, 11 oder 22 ccm des Filtrats in 150 ccm des Tannin-Weinsäurereagens gebracht, nach 12 Stdn. filtriert, 5—6-mal mit dem Reagens ausgewaschen und kjeldahlisiert. 5. Peptone. Im Filtrate der vorigen Bestimmung werden die restierenden Peptone durch 100 ccm Phosphorwolframs. gefällt, nach einigen Stunden filtriert mit $^1/_2$ n. HCl ausgewaschen und kjeldahlisiert.

Bei Bestimmung der Proteosen einmal durch Übersättigung mit Zink- oder Ammonsulfat, andererseits nach der Tanninmethode erhält man bei schwach verdauten Lsgg. nach beiden Methoden sehr annähernde Resultate, bei weiter verdauten Lsgg. giebt die Tanninmethode höhere Werte. Da die gefällten Proteosen sich frei von Peptonen zeigten, kann die Verschiedenheit nur dadurch erklärt werden, dafs sich die Proteosen verschieden gegen die Aussalzung verhalten, je nach dem Fortschritt der Peptonisierung.

Bei Fällung der Peptone erwies sich Phosphorwolframs. als unsicheres Reagens, indem in schwach verdauten Lsgg. zwar alle Peptone ausgefällt werden, nicht dagegen in weiter verdauten. Es scheint, als erlitten die Peptone durch Pepsin noch eine weitere Veränderung und würden hierbei unfällbar durch dieses Reagens. Bei dem mitgeteilten Analysengange fällt deshalb die Bestimmung der Peptone in weiter verdauten Lsgg. zu niedrig aus. Vf. will diese Spaltungsprodd. der Peptone weiter studieren. (Chem.-Ztg. 23. 783—84. 23/9. 1899. Gärungstechn. Inst. zu Brüssel.) WOY.

Oskar Molenda. *Über eine neue Bestimmungsart des Wassers in Sirupen und ähnlichen Produkten.* Die Grundlage dieser neuen Wasserbestimmungsart bildet die Benutzung des bekannten Zersetzungsprozesses von Calciumcarbid mit W., wobei das freigewordene, entweichende Acetylen als Mafsstab für das hinzugefügte W. genommen wird. Das entstandene Acetylen durch Wägung zu bestimmen, erwies sich als unthunlich, weshalb die Messung des gebildeten Acetylenvolums angewendet werden mufste. Am einfachsten und mit fast nicht geringerer Genauigkeit kann letztere Operation mit dem bekannten, wohl in den meisten Zuckerfabrikslaboratorien vorhandenen App. von SCHEIBLER zur Bestimmung des kohlensauren Kalkes in der Knochenkohle durchgeführt werden. Zur Zers. können nur Lsgg. bis zu 30% herangezogen werden, am besten solche von 20—27 Saccharometergraden. Es empfiehlt sich, 0,09—0,12 g der Substanz von oben erwähnter Konzentration zu benutzen. Versuche mit destilliertem Wasser ergaben infolge sekundärer Prozesse nicht das Resultat 100% Wasser, sondern durchschnittlich 98,83%. Ebenso fiel auch das Resultat mit Lösungen von abgewogenen Zuckermengen nicht vollständig genau

aus, sondern differierte im Mittel um 2,56%. Der anzuwendende Zersetzungsapp. mufs vollständig trocken sein. Das Calciumcarbid wird in besonderen Wägegläschen abgewogen und in den App. gebracht. Den %-Gehalt berechnet man aus der Formel $\frac{A.\ 0{,}612}{\text{Subst. in g}}$, worin A. die % kohlensauren Kalkes ausdrücken, welche den abgelesenen Gasvolumen entsprechen, wenn 1,70 g Knochenkohle mit Salzs. behandelt worden wären. Da die Bestimmungen in verd. Substanzen erfolgen, so müssen die gefundenen % W. auf die ursprüngliche Substanz umgerechnet werden. Am einfachsten und zweckmäfsigsten geschieht dies, indem man analog der gewöhnlich Verdünnungsmethode sowohl in der verd. Lsg., als auch in der Originalsubstanz, die Polarisation bestimmt, den Reinheitsgrad berechnet und mittels der Polarisation der ursprünglichen Substanz, die Trockensubstanz, bezw. den Wassergehalt der ursprünglichen Substanz ermittelt. (Österr.-ung Z. Zucker-Ind. und Landw. **28**. 621—25 Skriwan). PROSKAUER.

Henri Lasne, *Nachweis von betrügerischen Zusätzen zu Knochensuperphosphat.* (Schlufs von Ann. Chim. anal. appl. **4**. 325; C. **99**. II. 373.) Als Grundlage des Nachweises auf chemischem Wege dienen dem Vf. Analysen von Proben von Rindsknochen (I.), eingeäscherter Abfälle der Fabrikation von Beinknöpfen (II.) und entleimter Knochen aus Leimfabriken (III.).

	I.	II.	III.
	Prozente	Prozente	Prozente
Feuchtigkeit	5,17	0,77	6,96
Organische Substanz	24,88	—	13,50
Unlöslicher Rückstand	0,013	0,036	0,122
P_2O_5	27,67	39,68	32,04
CO_2	3,77	3,16	3,37
SO_3	0,10	0,263	0,145
CaO	36,52	53,12	41,48
MgO	0,724	1,37	0,87
Fe_2O_3	0,014	0,073	0,041
Al_2O_3	0,006	0,006	0,008
Na_2O	0,78	1,16	1,15
K_2O	Spuren	0,04	Spuren
CaF_2	0,051	0,070	0,077
$CaCl_2$	0,123	0,094	0,045
Summe	99,82	99,84	99,76
Stickstoff	3,89	—	1,29
Kohlenstoff	8,12	—	4,80

Auf 100 Teile P_2O_5 kommen demnach:

	Unlösliches	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaF_2	$CaCl_2$
I.	0,047	132,3	2,62	0,051	0,023	2,82	0,184	0,445
II.	0,091	134,1	3,45	0,184	0,015	2,92	0,176	0,237
III.	0,384	129,6	2,71	0,128	0,025	3,59	0,240	0,140

Bei der Beurteilung der Fabrikate müssen zufällige Verunreinigungen, welche im Verlauf der Fabrikation oder durch die verwendeten SS. mit hineinkommen, entsprechend berücksichtigt werden. In den aus Probe I. und II. hergestellten Superphosphaten kamen auf 100 Teile P_2O_5:

	CaO	Al_2O_3	$CaCl_2$
I.	134,0	0,278	0,128 Tle.
II.	134,1	0,173	0,142 „

Vom Fluorcalcium verbleiben im fertigen Superphosphat $^2/_3$ bis $^3/_4$ der ursprünglichen Menge.

Ein Zusatz von Gips kennzeichnet sich durch Erhöhung des Kalkverhältnisses. So kamen bei Zusatz von 15% Gips auf 100 Tle. P_2O_5 146 Tle. CaO, bei 30% 174. Auch der unl. Rückstand wird etwas erhöht, in ihm sind mikroskopische Bariumsulfatkrystalle nachweisbar.

Mineralphosphate. Zu Fälschungszwecken werden meist verhältnismäfsig reine Phosphate mit nicht hohem P_2O_5-Gehalt und wenig Unl. verwendet. Da diese alsdann kalkreich sind, so erhöht sich das Kalkverhältnis. Wie schon bemerkt, mufs man sich erst mikroskopisch überzeugen, dafs ein Gipszusatz nicht stattgefunden hat. Ferner erhöht sich die Thonerde, namentlich aber der Gehalt an CaF_2. Gewisse Sinterphosphate sind zwar sehr fluorarm, dafür dann manganhaltig. Auch steigt der Gehalt an unl. Rückstand, in welchem dann TiO_2 durch die LEVY'sche Farbenrk. als charakteristischer Bestandteil leicht nachweisbar ist. Ein mit Kreidephosphat versetztes Superphosphat zeigte auf 100 Tle. P_2O_5: 139 CaO, 0,65 Al_2O_3 5,16 CaF_2 und 0,29 $CaCl_2$.

Präzipitiertes Phosphat, dessen Zusatz mikroskopisch nicht nachweisbar ist, drückt das Kalkverhältnis, welches Merkmal aber durch gleichzeitigen Zusatz von Gips verdeckt wird. Charakteristisch ist dagegen die Erhöhung des $CaCl_2$. Ein Superphosphat mit 14% Präzipitatzusatz zeigte auf 100 Tle. P_2O_5: 128 CaO, 0,42 Al_2O_3 und 0,87 $CaCl_2$. Letzteres ist also siebenmal so hoch, wie sonst. Knochenasche ist durch die Anwesenheit von Kohlenteilchen aufzufinden. Da diese bei der Filtration wegen ihrer Feinheit durch das Filter gehen, ruft man durch NH_3 eine teilweise Fällung hervor, der Nd. hält alsdann die Kohlenteilchen zurück, welche nach Lösen des Nd. in verd. HCl sichtbar werden. Stickstoff. Knochensuperphosphat enthält meist 0,7—0,9% N. Da der N-Gehalt aber oft erheblich heruntergeht und meist 0,6% N garantiert werden, so werden zur Erreichung dieses Gehaltes N-haltige Abfallstoffe zugesetzt. Der N-Gehalt des in verd. SS. unl. Teiles eines normalen Knochensuperphosphats übersteigt nie 0,1%, auf Superphosphat bezogen. Ein höherer Gehalt deutet auf Zusatz N-haltiger Abfälle.

Der Gang der Analyse von Knochensuperphosphat zum Zwecke des Nachweises von Fälschungen würde sich also wie folgt gestalten: Mkr. Prüfung auf Gips, Bestimmung der Gesamt-P_2O_5 und von CaO. Normales Verhältnis auf 100 Tle. P_2O_5 129—134 CaO. Eine Erniedrigung deutet auf Zusatz von Präzipitat, eine Erhöhung auf Gips oder Mineralphosphat. Weitere Bestimmung von Al_2O_3, $CaCl_2$ (bis 0,15 Reinheit, bis 0,30 Gipszusatz, über 0,30 Präzipitatzusatz) und CaF_2, von dem sich in 10—20 g Phosphat nur Spuren zeigen dürfen, sonst Zusatz von Mineralphosphat. Als Ergänzung für diesen können Nachweis von Mn, Ni, Co, Ti dienen. Schliefslich Bestimmung des N-Gehaltes des Superphosphats und seines in verd. SS. unl. Teiles. (Ann Chim. anal. appl. 4. 361—370. 15/11.) WOY.

Bibliographie.

Biltz, H., Quantitative Analyse anorganischer Substanzen. Leipzig 1899. gr. 8. III u. 65 SS. mit 7 Holzschnitten. Leinenband. Mark 1,80.

Cohen, E., Sammlung von Mikrophotographien zur Veranschaulichung der mikroskopischen Struktur von Mineralien u. Gesteinen. 3. Auflage. (In 4 Lieferungen.) Stuttgart 1899. gr. 4. 80, z. Tl. kolorierte photographische Tafeln. — Liefg. IV: Taf. 61—80 mit Text (30 SS.). In Mappe. Jede Liefg. Mark 24.

Das jetzt vollständige Werk, 80 z. Tl. kolorierte photographische Tafeln mit 30 SS. Text. In Mappen. Mark 96.

Elsner, F., Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungsmitteln, Genufsmitteln und Gebrauchsgegenständen, bei hygienischen und bakteriologischen Untersuchungen, sowie in der gerichtlichen u. Harnanalyse. 7. Auflage. Hamburg 1899. gr. 8. XVI und 852 SS. mit zahlreichen Tabellen und 182 Abbildungen. Mark 14.

Faraday and Schoenbein, Letters 1836—1862. With notes, comments and references to contemporary letters. Edited by G. W. A. Kahlbaum and F. V. Darbishire. Basel 1899. gr. 8. with 2 portraits. Mark 12.

Getman, F. H., Elements of Blowpipe Analysis. London 1899. 8. cloth. Mark 7,80.

Günther, H. K., Kurzes Lehrbuch der Pharmakognosie und der pharmazeutischen Botanik. 2. durchgesehene und verbesserte Auflage. St. Petersburg 1899. 8. 265 SS. mit 136 Figuren. — Russisch. Mark 5.

Jacobsen, E., Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Jahrgang 38: 1899. Halbjahr I. 2. Hälfte. Berlin. gr. 8. SS. 137 bis 323 mit Abbildungen. Mark 4,50.
Halbjahr I, jetzt vollständig, 323 SS. mit Holzschnitten. Mark 7,90.

Jettmar, J., Das Färben des lohgaren Leders. Leipzig 1899. gr. 8. VIII und und 184 SS. mit 7 Abbildungen. Mark 5.

Kogan, R. L.. Der Asphalt und seine Anwendung. St. Petersb. 1899. 8. 176 SS. mit 1 Karte. — Russisch. Mark 3,50.

Kohlrausch, F., Kleiner Leitfaden der praktischen Physik. Leipzig 1900. gr. 8. XIX u. 260 SS. mit zahlreichen Holzschnitten. Leinenband. Mark 4.

Lewis, W. J., Treatise on Crystallography. Cambridge 1899. XII and 612 pg. with 553 figures. cloth. Mark 14,50.

Löb, W., Leitfaden der praktischen Elektrochemie. Leipzig 1899. gr. 8. VIII u. 244 SS. mit 112 Abbildungen. Leinenband. Mark 6.

Orlow, E. I., Technische Analyse. Die Arbeiten der Fabriklaboratorien und Untersuchungsmethoden der Fabrik- und landwirtschaftlichen Materialien und Produkte. Heft 1. Moskau 1898. 8. 142 SS. — Russisch. Mark 2,50.

Rippel, J., Grundzüge der Chemie und Mineralogie. Wien 1899. gr. 8. V und 176 SS. mit 73 Abbildungen. Leinenband. Mark 2,40.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. W. Ahrens. Band IV. Heft 2: **Herz, W.**, Über die Molekulargröfse der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande. Stuttgart 1899. gr. 8. SS. 407—450. Mark 1,20.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Verfahren u. Apparate. **Franz Schwackhöfer**, Wien, *Vorrichtung zum Messen und Registrieren des Volumens und der Saccharometergrade von Bierwürze.* Diese Vorrichtung dient zum Messen u. Registrieren des Volumens und der Saccharometergrade von Bierwürzen, sowie zur selbstthätigen Angabe der Zeit, wann und wie lange eine Braupfanne zur Herstellung eines Sudes benutzt wurde. Mit der Braupfanne ist ein Probegefäfs verbunden, in welchem elektrische Kontakte zur Angabe des Volums und ein Saccharometer zum Bestimmen der Grädigkeit der Würze vorgesehen sind. Ferner ist im Inneren der Braupfanne eine Metallkapsel angeordnet, die mit einem Quecksilbergefäfs so verbunden ist, dafs beim Erwärmen des Pfanneninhaltes und der dadurch bedingten Ausdehnung der Luft in der Metallkapsel das Quecksilber in einem Steigrohr gehoben, ein Stromkreis geschlossen und ein Schreibstift in Thätigkeit gesetzt wird, der die Zahl der Sude und die Dauer der letzteren aufmerkt. Eine Registriervorrichtung zeichnet beim Senken und Heben durch verti-

kale und horizontale Striche auf einer drehenden Walze die von den elektrischen Kontakten der Metallkapseln und dem Saccharometer herrühenden Daten in bleibender Weise auf. (Patentbl. **20**. 924. DRP. 104476. 14/1. 98.)

Franz Schmidt & Haensch, Berlin, *Polarisationsbeobachtungsröhre mit Luftbläschenabschneider.* Die Röhre ist außerhalb ihres lichten Durchsichtsraumes mit einer oder mehreren ringförmigen Erweiterungen zur Aufnahme der in der Fl. etwa eingeschlossenen Luft versehen, so daß diese bei der Beobachtung nicht stören kann. (Patentbl. **20**. 925. DRP. 104846. 10/12. 97.)

Carl Zeiß, Jena, *Vorrichtung zur Bestimmung des Brechungsvermögens von Flüssigkeiten.* Bei den auf die Beobachtung des Grenzwinkels der Totalreflexion gegründeten ABBE'schen Refraktometern wird die Fl., deren Brechungsvermögen bestimmt werden soll, in dünner Schicht zwischen zwei Glasprismen eingeschlossen. Für gewisse technische Zwecke, wo relativ große Flüssigkeitsmengen zur Verfügung stehen, z. B. für die Bestimmung des Alkoholgehalts von alkoh. Lsgg. oder des Konzentrationsgrades von Salzlsgg. u. s. w. aus ihrem Brechungsvermögen, kann bei den Spezialkonstruktionen des ABBE'schen Refraktometers — dem sogen. Prozent-, dem Seewasser- und dem Butterrefraktometer (DRP. 65803) das zweite äußere Glasprima, welches den Lichteintritt in die Flüssigkeitsschicht vermittelt, dadurch entbehrlich gemacht und zugleich das ganze Meßverfahren wesentlich vereinfacht werden, daß man das untere Ende des Refraktometers, in welchem das stark brechende Glasprisma sich befindet, einfach in die zu untersuchende Fl. eintaucht, indem man gleichzeitig durch Wahl eines geeigneten Gefäßes oder durch die Haltung des Instruments dafür Sorge trägt, daß ein entsprechender Lichteintritt stattfindet. Ein solches Eintauchrefraktometer hat für die Beobachtung der Grenzlinie der Totalreflexion den Vorzug, daß der „streifende Eintritt" des Lichts sich sehr vollkommen vollzieht. Es kann daher für die Beobachtung der Grenzlinie eine erheblich stärkere Fernrohrvergrößerung angewendet und dadurch die Genauigkeit des Meßverfahrens entsprechend gesteigert werden. (Patentbl. **20**. 925. DRP. 104958. 28/12. 98.)

Ludwig Grote, London, *Verfahren zur Herstellung von säurebeständigen Behältern für Batterien u. dgl.* Nach dieser Erfindung soll das bisher zur Herstellung von isolierfähigen, wasser- und säurebeständigen Behältern verwendete Hartgummi durch billigeres Material ersetzt werden. Zu diesem Zweck wird aus Asbest hergestellte Pappe zunächst mit einer Wasserglaslsg. von 12° Bé. (= 1,100 spez. Gew.) behandelt, und darauf, nachdem die Pappe durch Walzen geschmeidig und gleichmäßig stark gemacht worden ist, um einen Wickelapp. herumgewickelt, wobei die einzelnen Lagen mittels eines feuerfesten, imprägnierfähigen Stoffes, z. B. einer Wasserglaslsg. von 30° Bé., auf einander geklebt werden. Nachdem der Kasten gebildet, vorgetrocknet und darauf bei 100° vollständig ausgetrocknet ist, wird derselbe in ein Bad aus geschmolzenen Harzen, Wachs, Paraffin etc. gebracht, in welchem er, je nach seiner Wandstärke, 2—8 Stunden bei einer Temperatur von 200° liegen bleibt. Der mit diesen Stoffen vollständig durchtränkte Kasten wird in einen stark erhitzten Behälter gebracht, in welchem die überflüssigen Harze ablaufen. Der fertige Kasten ist von einer solchen Härte und Festigkeit, daß er genau wie Kästen aus Horn, Elfenbein und Hartgummi bearbeitet werden kann. (Patentbl. **20**. 849. DRP. 105104. 19/8. 98.)

Eugène Alfred Javal, Neuilly, Seine, *Materialzuführungsvorrichtung.* Die Materialzuführungsvorrichtung hat den Zweck, einem beliebigen Behälter pulverige oder körnige Substanzen zuzuführen ohne direkte Verb. des Einfüllraums mit dem Aufnahmebehälter u. besteht aus einem oberen Trichter, welcher auf einem zweiten Trichter, der durch zwei sich automatisch nach einander öffnende und schließende Verschlußklappen oben und unten verschlossen ist, aufgesetzt ist. (Patentbl. **20**. 850. DRP. 105280. 22/1. 98.)

Edouard Portemont, Athies, Somme, Frankreich, *Verdampfer.* (Patentbl. **20**. 938. DRP. 105435. 30/7. 98.)

Trockenvorrichtungen. **P. Lambiotte Frères**, Paris, *Vorrichtung zum Trocknen von Holz.* (Patentbl. **20**. 869. DRP. 103850. 20/10. 97.)

Alonzo Pawling und **Henry Harnischfeger**, Milwaukee, Wisconsin V. St. A., *Trockenapparat mit durch Dampfmäntel geheizten Trögen.* (Patentbl. **20**. 936. DRP. 104951. 26/5. 97.)

Charles Bauer, London, *Trockeneinrichtung für mit einem Überzug versehene Korke.* (Patentbl. **20**. 887. DRP. 104960. 25/8. 97.)

Gesundheitspflege. **Friedrich Sauer**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung therapeutischer Präparate aus tierischen Organen.* Die mittels Ä. gereinigten, möglichst fein zerkleinerten, tierischen Organe werden mit Fett, z. B. einem Gemische aus Schweinefett u. Hammeltalg, emulgiert. Durch die Fetthülle sind die Organe vor Zers. geschützt. Um das Verderben des Fettes zu verhindern, können diese Organemulsionen in Gelatinekapseln dosiert werden. Die Präparate sollen in der Organotherapie Verwendung finden. (Patentbl. **20**. 859. DRP. 105283. 1/1. 99.)

Abwässerreinigung. **Warren Curtis**, Palmer, Grafsch. Saratoga, New-York, V. St. A., *Vorrichtung zum Klären der Abwässer von Papier- und Papierstofffabriken und zum Wiedergewinnen der in den Abwässern enthaltenen festen Stoffe.* Die abgesetzten festen Bestandteile werden durch über den Boden eines Behälters streichende Schaber in trichterartige Vertiefungen des Bodens befördert und von hier entfernt. Zur Fortschaffung der in den trichterförmigen Vertiefungen sich ansammelnden festen Stoffe dient eine Zentrifugalpumpe, deren Förderung durch einen Schwimmerhahn im Sammelgefäfs nach Mafsgabe der Füllung des letzteren geregelt wird. (Patentbl. **20**. 866. DRP. 105100. 2/3. 98.)

Reinhard Wagnitz, Berlin, *Verfahren zur Desinfektion vorgeklärter Schmutzwässer, welche Kohlensäure, Carbonate, Salze des Eisens, Aluminiums etc. gelöst enthalten, durch Chlorkalk.* Um bei der Desinfektion von vorgereinigten Schmutzwässern, welche Kohlensäure, Carbonate, Salze des Eisens, Aluminiums etc. enthalten, mittels Chlorkalks die Trübungen, welche in diesen Wässern später stets auftreten, falls nicht ganz frischer Chlorkalk verwendet wurde, zu vermeiden, werden den betreffenden Wässern vor oder nach dem Zusatz von älterem Chlorkalk geringe Mengen Ätzkalk zugesetzt. Hierdurch entsteht ein flockiger Niederschlag von kohlensaurem Kalk und Hydroxyden des Eisens, Aluminiums etc., welcher die Trübungen umhüllt und mit niederreifst. (Patentbl. **20**. 851. DRP. 105317. 20/2. 98.)

Omar Heshen Jewell und **William Marshall Jewell**, Chicago, *Siebkopf für Filterabflufsrohre* (Patentbl. **20**. 870. DRP. 105108. 24/5. 98.)

Kälteerzeugung. **Wilh. Mayer**, Nürnberg, *Kühlraum.* Zur Erzielung eines lebhafteren, vollständigeren Luftkreislaufes in mit Eiskühlung versehenen Kühlräumen sind zwischen der muldenförmig oder sägedachartig gestalteten Decke derselben und dem Eise Kanäle angeordnet, welche bewirken, dafs die Luft an der tiefsten Stelle des Eisraumes in den Kühlraum tritt und an der höchsten Stelle wieder in den Eisraum zurückgeht. (Patentbl. **20**. 917. DRP. 105596. 13/3. 98.)

Elektrochemie. **W. Borchers**, Aachen, *Verfahren zur Ausführung elektrischer Schmelzprozesse, bei denen Kohlenstoff an der Umsetzung teilnimmt.* Die für die Umsetzung bestimmte Gesamtkohlenstoffmenge wird als Widerstand in einen elektrischen Ofen eingeschaltet und die zu zerlegende chemische Verb. (z. B. CaO) in nicht zu feiner Körnung ohne beigemischte Reaktionskohle um den Kohlenwiderstand herumgepackt, worauf durch letzteren ein Strom von grofser Dichte geleitet wird. (Patentbl. **20**. 909. DRP. 104954. 16/12. 98.)

Carl Luckow, Köln a. Rh., *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden oder Salzen und Metallen oder Nichtmetallen aus unlöslichen Oxyden.* Das Verf. ist eine Übertragung des durch Pat. 91707 (vgl. C. **97**. II. 399) geschützten auf die Verarbeitung von fein zerteilten Metallen und Erzen, von unl. oder swl. Oxyden und Salzen an beiden Polen. Die Ausgangsstoffe werden in metallisch leitende Elektrodengerüste eingehüllt oder eingestrichen und unter Benutzung stark verd. Elektrolyte der Einw. des elektrischen Stromes gemäfs Pat. 91707 ausgesetzt. Unterschiede

zeigt das Verf. von demjenigen des Patentes 91707 sowohl in Bezug auf die Ausgangsmaterialien als auch auf die Anordnung der Elektroden. Die entstehenden unl. oder schwer l. Endprodukte bleiben während des Betriebes in den Elektrodengerüsten haften. Zur Darst. von basischem Bleichromat und Blei dient als Elektrolyt die $1^1/_2$—$2^0/_0$ige wss. Lsg. einer Salzmischung, welche zu $^2/_3$ aus Natriumchlorat und zu $^1/_3$ aus Natriumchromat besteht. Der Elektrolyt ist mit Natriumoxydhydrat schwach alkal. gemacht. Die Anodengerüste bestehen aus platiniertem Hartblei und die Kathodengerüste aus Weichblei oder Hartblei. Die Füllung der Anodengerüste besteht aus Bleistaub oder Bleiglätte, die der Kathodengerüste aus Rotbleierz oder Phönizit. — Zur Darst. von Bleiweifs u. Blei dient als Elektrolyt die $1^1/_2$—$2^0/_0$ige wss. Lsg. einer Salzmischung, welche zu $^2/_3$ aus Natriumchlorat und zu $^1/_3$ aus Natriumcarbonat besteht. Der Elektrolyt ist schwach alkal. Anodengerüste und Kathodengerüste wie vorstehend. Die Füllung der Anodengerüste besteht aus Bleistaub oder Bleiglätte, der Kathodengerüste aus Bleispat. Sollte die Kathodenbeschickung während der Elektrolyse nicht die erforderlichen Mengen Kohlensäure liefern, so wird letztere dem Elektrolyten zugeführt. — Zur Darstellung von Bleisuperoxyd und Blei dient als Elektrolyt eine $1^1/_2$, bezw. $2^0/_0$ige wässerige Lösung von Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat. Der Elektrolyt ist mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Anodengerüste und Kathodengerüste wie vorstehend. Die Füllung der Elektrodengerüste besteht aus Bleiglätte oder Mennige. Oder als Elektrolyt dient $2^0/_0$ige wässerige Lösung von Natriumcarbonat. Der Elektrolyt ist schwach alkal. Anodengerüste und Kathodengerüste wie vorstehend. Die Füllung der Elektrodengerüste besteht aus Bleistaub, Bleiweifs oder Weifsbleierz (Bleispat). Oder als Elektrolyt dient nur $1^1/_2{}^0/_0$ige wss. Lsg. von Natriumsulfat. Der Elektrolyt ist neutral und darf während der Elektrolyse nur schwach schwefelsauer werden. Anodengerüste und Kathodengerüste wie vorstehend. Die Füllung der Elektrodengerüste besteht aus Bleisulfat, welches natürlich auch zur Beschleunigung des Prozesses mit Bleioxyden gemischt werden kann, da Bleisulfat ein schlechter Elektrizitätsleiter ist. Während der Elektrolyse wird die an beiden Polen frei werdende Schwefelsäure in geeigneter Weise an gepulvertes Bariumcarbonat unter B. von Bariumsulfat gebunden. Oder, die Füllung der Elektrodengerüste besteht aus Bleiglanz. Während der Elektrolyse wird die an den Anoden frei werdende Schwefels. in geeigneter Weise an gepulvertes Bariumcarbonat unter B. von Bariumsulfat gebunden; an den Kathoden entweicht Schwefelwasserstoff, welcher in bekannter Weise aufgefangen wird. (Patentbl. **20**. 850. DRP. 105143. 4/9. 95.)

Louis Georg Leffer, Köln a. Rh., *Sammlerelektrode.* Die den Masseträger bildende gerippte Kernplatte weist an ihren Rändern Ansätze auf, mit welchen sie in dem leitenden Rahmen derart befestigt ist, dafs Lücken zwischen Platten und Rahmen vorhanden sind, durch welche hindurch die auf beide Seiten der Kernplatte aufgetragenen Masseschichten zusammenhängen. Hierdurch wird letzteren ein fester Halt geboten und gleichzeitig eine innige Berührung mit dem stromleitenden Rahmen hergestellt. (Patentbl. **20**. 855. DRP. 105145. 23/6. 98.)

Franz Emil Singer, Stenn b. Zwickau, *Verfahren zur Verhinderung der festen Niederschläge auf der Kohle bei galvanischen Elementen.* Die Kohle wird mit einem dünnen Überzuge aus Zement versehen. Der Zementüberzug ist einesteils genügend porös, um den Stromdurchgang zu ermöglichen, anderenteils im stande, ein Ansetzen der Ndd. auf der Kohle zu verhindern. (Patentbl. **20**. 856. DRP. 105282. 18/1. 99.)

Wilhelm Engels, Essen a. d. Ruhr, *Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten und säurebeständigen Überzuges.* Zur Herstellung eines hochfeuerfesten und säurebeständigen Überzuges wird der zu überziehe Gegenstand mit Kohle u. Kieselsäure (Quarz), bezw. den Verbb. d. Kohlenstoffes mit den Elementen Silicium, Chrom, Aluminium, Bor, Magnesium etc. oder Mischungen von Kohlenstoff (Graphit) mit den genannten Elementen, bestreut, worauf diese Verbb., bezw. Mischungen mittels des elektrischen Flammenbogens geschmolzen werden. Hierdurch wird ein auf dem Gegenstand festhaftender Überzug, z. B. von Carborundum erzeugt. (Patentbl. **20**. 914. DRP. 105290. 19/4. 98.)

B. Kaufmann, New-York, *Verfahren zur Herstellung von mit Metalloxyd-Überzug versehenen Glühkörpern für elektrische Glühlampen.* Ein mit einem Erdalkali-

metall überzogener dünner Leiter wird in einem mit Sauerstoff gefüllten Glasgefäfs derart durch den Strom erhitzt, dafs sich das Erdalkalimetall oxydiert und das Gefäfs luftleer wird, so dafs dieses ohne weiters als ständige Hülle für den Glühkörper dient. (Patentbl. **20**. 856. DRP. 105295. 15/4. 98.)

Herm. Schmalhausen, Duisburg, *Verfahren zur Zersetzung von Alkalichlorid oder anderer in Lösung befindlicher Stoffe durch Elektrolyse.* Zwischen einem Diaphragma, welches den mit dem Elektrolyten gefüllten Anodenraum oben abschliefst, und der darüber angeordneten freiliegenden durchlochten oder anderweitig durchbrochenen Kathode wird ein aus weichen, porösen Stoffen hergestelltes Band ohne Ende in einer Richtung oder ein Bandstreifen hin und her bewegt. Das Band wird mit der zu gewinnenden Lauge in schwacher Lsg. angefeuchtet, welche Fl. dann während des Durchpassierens zwischen Anoden und Kathode angereichert und nach genügender Anreicherung aus dem Bande ausgeprefst wird. Man kann auch die Kathode in Form langer, in der Bewegungsrichtung des Bandes angeordneter Metallstäbe direkt an das Diaphragma anlegen und das Band dann an der Aussenseite der Kathode vorbeibewegen. Hinter dem Hauptbehälter ist zweckmäfsig noch ein, indessen nicht mit Fl. angefüllter, im wesentlichen ebenso wie der Hauptbehälter ausgestatteter Behälter angeordnet, welcher dazu dient, etwa durch das Diaphragma des Hauptbehälters aus dem Anodenraum durchgedrungene Lsg. zu zers. und so die im Bande enthaltene Lsg. zu reinigen. Das Band kann auch mit der zu zersetzenden Lsg. getränkt werden, während der Anodenraum keine Fl. enthält, vielmehr nur durch Anfeuchten der Anoden, bezw. des Diaphragmas für gutleitende Verb. gesorgt wird. (Patentbl. **20**. 851. DRP. 105298. 26/11. 97.)

Erhard Goller, Nürnberg, *Herstellung von Sammlerplatten.* Die Elektrode besteht aus mit wirksamer M. gefüllten dünnen Bleirähmchen, welche gitterartig durchbrochen oder ganz ausgespart und durch Bleistreifen zu einem Ganzen (Sammelerplatte) verbunden sind. (Patentbl. **20**. 856. DRP. 105318. 27/10. 98.)

Riccardo Memmo, Rom, *Verfahren und Ofen zur Gewinnung eines industriell verwertbaren Gases bei der Herstellung von Calciumcarbid.* Die Erfindung hat den Zweck, bei der Herstellung von Calciumcarbid auf elektrischem Wege Wassergas zu erzeugen. Erreicht wird dies dadurch, dafs in einen elektrischen Ofen feuchte, bezw. trockne Luft, welche durch das sich bildende Carbid selbst erhitzt wird, in das trockene, bezw. nasse Gemisch von Kalk und Kohle, in welches gleichzeitig das bei der Reaktion entstehende Kohlenoxyd und Wasserdampf eintritt, eingeblasen wird. Das Kohlenoxyd verbrennt dabei zu Kohlens., während sich Wasserdampf in Wasserstoff und Sauerstoff zers.; letzterer sowohl wie auch die Kohlens. bilden indessen mit der überschüssigen Kohle des Gemisches wiederum Kohlenoxyd, so das schliefslich ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd (Wassergas) entweicht. (Patentbl. **20**. 898. DRP. 105386. 2/9. 97.)

Gustave Philippart, Paris, *Neuerung in der Anordnung von Sekundärbatterien.* Die die wirksame M. der Elektrode zusammenhaltende Hülle besteht aus über einander liegenden scheibenförmigen Ringen aus isolierendem oder leitendem Material, wodurch die Ausbesserung schadhafter Teile der Hülle durch Auswechselung der betreffenden Ringe leicht bewirkt werden kann. (Patentbl. **20**. 880. DRP. 105389 16/1. 98.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Elberfeld, *Neuerung im Verfahren zur Darstellung von Diamidoanthrarufindisulfosäure und Diamidochrysazindisulfosäure.* Glatter als nach den Verf. der Patente 96364 und 100136 auf chemischem Wege lassen sich Dinitroanthrarufin- und Dinitrochrysazindisulfos. mit Hilfe des elektrischen Stromes zu den entsprechenden Diamidoverbb. reduzieren. Man arbeitet z. B. in folgender Weise: 15 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 300 kg verdünnter Schwefels. gelöst und mit einer Kathodenstromdichte von beispielsweise 300 Ampère pro 1 qm bei einer Temperatur von 80 bis 90° der Einw. des elektrolytischen Wasserstoffs ausgesetzt. Anoden und Kathoden werden dabei durch ein geeignetes Diaphragma getrennt. Die Anoden, welche aus Platin, Kohle etc. bestehen können, befinden sich in verd. Schwefels., die Kathoden werden am besten aus Blei hergestellt. Aufserdem empfiehlt es sich, die Kathodenlauge durch ein gutes Rührwerk in steter Bewegung zu halten.

Die Lsg. färbt sich intensiv blau und scheidet im weiteren Verlauf der Elektrolyse das Reduktionsprod. in bronzeglänzenden Nadeln ab. Sobald die Lsg. entfärbt ist, und die Wasserstoffentwickelung zunimmt, unterbricht man den Strom und filtriert den abgeschiedenen Farbstoff ab. Das so erhaltene Prod. ist identisch mit der im Hauptpatente beschriebenen Diaminoanthrarufindisulfos. Zur Darst. der Diamidochrysazindisulfos. verfährt man in gleicher Weise. Auch hier sind die auf rein chemischem und auf elektrochemischem Wege erhaltenen Prod. identisch. (Patentbl. **20.** 881. DRP. 105501. 15/11. 98. III. Zus.-Pat. z. 96364. 18/2. 97.; vgl. II. Zus.-Pat. 100137. C. **99.** I. 655.)

Alberto Tribelhorn, Buenos-Ayres, *Verfahren zur Herstellung von trogförmigen, gerippten Sammlerelektroden.* Die trogförmigen gerippten Elektroden werden als gerippte ebene Platten gegossen, welche darauf durch Durchdrücken die gewünschte Trogform halten. (Patentbl. **20.** 880. DRP. 105568. 1/1. 99.)

Metalloide. **Oscar Guttmann**, London, *Apparat zur Konzentration von Flüssigkeiten, insbesondere von Schwefelsäure.* (Patentbl. **20.** 868. DRP. 104753. 4/9. 98.)

Hugo Biermann, Frankfurt a. O., *Verfahren zur Überführung der flüssigen Schwefelphosphide in feste.* Das Verf., die flüssigen Schwefelphosphide in feste Form überzuführen, besteht darin, daß man die flüssigen Verbb. unter Luftabschluß auf 300—350° erhitzt. Man kann das Verf. auch dahin abändern, daß man die Schwefelphosphide vor dem Erhitzen auf 300—350° mit Glycerin zur Entfernung des W. behandelt und unter Glycerin längere Zeit im Heißwasserbade erhitzt. Die festen Verbb. sind beständiger als die flüssigen und können daher gefahrlos gewerblich verwertet werden. Die Überführung dieser Verbb. in eine feste beständige amorphe Form war bisher nur auf Umwegen möglich gewesen. Berzelius ging zur Gewinnung von festem Halbschwefelphosphor P_4S von dem flüssigen Einfachschwefelphosphor P_2S aus, indem er die letzterwähnte Verb. unter einer Schicht von wasserfreiem kohlensauren Natrium auf die Siedetemperatur des W. erhitzte. Zur Gewinnung des festen Einfachschwefelphosphors P_2S erhitzte Berzelius die flüssige Verb. P_2S mit Schwefelmangan. Die genannten Verf. besitzen den Übelstand, die Reindarstellung des Einfachschwefelphosphors vorauszusetzen und eine große Vorsicht bei der Ausführung zu fordern. Im Gegensatz hierzu gestattet das neue Verf. die Herstellung fester amorpher Modifikationen der Schwefelphosphide P_4S und P_2S, ohne daß eine Reindarstellung der flüssigen Verbb. notwendig wäre. (Patentbl. **20.** 850. DRP. 105241. 22/10. 98.)

Jean Vilhelm Skoglund, Bayonne, New-Jersey, V. St. A., *Kondensationsapparat für Salpetersäure.* Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß reines Blei einer konzentrierten, weniger als 10% W. enthaltenden Salpeters. widersteht, selbst wenn die S. in kochendem Zustande sich befindet. Demgemäß besteht der Kondensationsapparat aus zwei Teilen, und zwar derart, daß die schwache S. in dem ersten, aus Glas, Steingut o. dgl. bestehenden Teile und die starke S. in dem zweiten, aus Blei gebildeten Teile des Kondensators kondensiert wird. Der Teil aus Blei hat zweckmäßig die Gestalt einer Rohrschlange, über welche zum Zwecke der Kühlung das W. herabrieselt. (Patentbl. **20.** 898. DRP. 105704. 6/10. 97.)

F. A. Hoppen, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung gereinigter Kieselsäure und Kieselflußsäure aus den bei der Reinigung von Graphit mittels wässeriger Flußsäure entstehenden Laugen.* Bei der Reinigung von Graphit durch Behandlung mit wss. Flußs. resultiert ein Gemisch von l. Fluorverbb., aus dem durch einfache Dest. einerseits Kiesels. und andererseits Kieselflußs. nahezu chemisch rein gewonnen werden können. Den bei der Dest. verbleibenden schwer oder nicht flüchtigen, aus den Fluoriden der Thonerde, des Eiweiß und des Kalkes bestehenden Rückstand kann man zur Herstellung von Flußs. (auch schwefelsaurer Thonerde) Thonerdefluorid oder Kryolith verwenden. (Patentbl. **20.** 898. DRP. 105734. 19/1. 98.)

Metalle. **Maurice Marc Marcus**, Lyon, *Verfahren zur Herstellung einer in der Hitze bearbeitbaren bronzeähnlichen Legierung.* Das Verf. bezweckt, in eine aus Zinn, Zink und Kupfer bestehende Legierung Eisencarbid einzuführen. Auf kohlenstoffarmes Eisen (Schmiedeeisen) wird bei Luftabschluß und unter zeitweiligem Zuleiten von Kohlens. eine Lsg. von Ammoniumcarbonat und Harnstoff einwirken

gelassen. Dann erhitzt man das Eisen bei Luftabschlufs und erhält hierbei ein stickstoffhaltiges Eisencarbid, welches in ein geschmolzenes Gemenge von Zinn u. Zink eingetragen wird, dem man nach dem Auflösen des Eisencarbides Kupfer zusetzt. (Patentbl. **20**. 909. DRP. 105060. 26/11. 96.)

H. Petersen, Lazyhütte, Post Buchatz, O.-S, *Anreicherung geschwefelter Erze.* Die mit kohlensauren Erdalkalien verwachsenen oder vermengten, geschwefelten Erze werden mit verdünnter Salzs. behandelt, wodurch die Erdalkalien in Lsg. gebracht werden. (Patentbl. **20**. 909. DRP. 105106. 13/1. 99.)

Peter Eyermann, Hannover, *Düsenanordnung für Martinöfen mit rundem oder ovalem Herd.* In den vom Bade bespülten Seitenwänden sind Düsen angeordnet, welche abwechselnd tangential und radial zum Herde stehen. Das Bad wird hierdurch in eine wirbelnde, nicht rotierende Bewegung versetzt. (Patentbl. **20**. 900. DRP. 105388. 1/7. 98.)

Ludwig Mach, Jena, *Aluminium-Magnesium-Legierung.* Durch Versuche ist festgestellt, dafs zwecks Erzielung einer grofsen Bearbeitungsfähigkeit und hohen Festigkeit bei Herabsetzung des spez. Gewichtes des Reinaluminiums nicht weniger als 10 und nicht mehr als 30 Gewichtsteile Magnesium auf 100 Gewichtsteile Aluminium zugesetzt werden dürfen. Am günstigsten wirkt ein Verhältnis von 10 bis 25 Teilen Magnesium auf 100 Teile Aluminium. Man kann dieser Aluminium-Magnesium-Legierung Schwermetalle und Legierungen von solchen, wie Kupfer, Nickel, Wolfram, Neusilber hinzufügen. Es hat sich aber gezeigt, dafs man bei derartigen Zusätzen noch die besten Resultate erzielt, wenn nur so viel von dem Schwermetall der jeweiligen Aluminium-Magnesium-Legierung zugesetzt wird, dafs das spez. Gewicht des reinen Aluminiums nicht überschritten wird. (Patentbl. **20**. 887. DRP. 105502. 12/11. 98.)

Metallverbindungen. **Paul Wolff**, Berlin, *Darstellung von Calciumcarbid ohne Anwendung des elektrischen Stromes.* Dem Gemisch von Kalk und Kohle wird pulverisiertes Aluminium zugesetzt und die M. durch eine Zündpille oder dergleichen, analog dem bekannten GOLDSCHMIDT'schen Verfahren der Metallreduktion, zur Entzündung gebracht. Die Zündpille verbreitet die Wärme auf die umgebende Masse und bringt sie zur Entzündung. Damit ist die Reaktion eingeleitet, das Aluminium verbindet sich mit dem Sauerstoff des Kalkes, und es entwickelt sich bei diesem Vorgange eine derartig hohe Temperatur, dafs der Kalk schm., reduziert wird, und das Calcium sich mit der Kohle verbindet. (Patentbl. **20**. 874. DRP. 105631. 23/4. 98.)

Alkalien. **Lothar Sternberg**, New-York, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus den bei der Melasseentzuckerung oder der Gewinnung von Alkohol aus der Melasse sich ergebenden Abfalllaugen.* Die auf etwa 30° B. eingedickte Lauge wird mit einem geeigneten Träger (Koks) vermischt und in Ggw. von mit Dampf gemischter Luft anfangs gemäfsigten, allmählich gesteigerten, aber Rotglut nicht erreichenden Temperaturen unterworfen. Aus den sich ergebenden Gasen wird das Ammoniak in geeigneter Weise (z. B. mit Hilfe von Schwefels.) abgeschieden. Durch die Beimischung des Koks ist es möglich, bei niederer Temperatur und mit einem Überschufs von Luft zu arbeiten. (Patentbl. **20**. 875. DRP. 105638. 10/8. 97.)

Dünger, Phosphate. **A. Caron**, Haus Ellenbach bei Bettenhausen-Kassel, *Verfahren zur Herstellung von Massenkulturen aërober, den Ernteertrag von Körnerfrüchten vermehrender Bodenbakterien.* Um aërobe Bakterien, z. B. den aus der Patentschrift 97970 (vgl. C. **98**. II. 740) bekannt gewordenen Bacillus Ellenbachensis Alpha, in grofsen Mengen zu züchten, ist ein Nährboden erforderlich, welcher bei geringer M. eine grofse Oberfläche besitzt. Diesen Bedingungen genügen die Kartoffelkrümeln, d. h. gekochte und durch ein Sieb hindurch geprefste Kartoffeln. Diese Krümeln werden in der üblichen Weise mit dem zu züchtenden Bacillus geimpft. Die unter sonst gleichen Umständen auf derselben M. des neuen Nährbodens, andererseits von Kartoffelkeilen und Kartoffelbrei erzielten Mengen des Ellenbacher Bacillus verhielten sich zu einander wie 800 zu 30 zu 17. (Pbl. **20**. 863. DRP. 105205. 25/1. 98.)

Schlufs der Redaktion: den 18. Dez. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 2. 10. Januar.

Apparate.

Wolf von Loeben, *Eine einfache Filterpresse zum Gebrauch im Laboratorium.* Der Hauptkörper (in der Fig. 5 *a*) ist eine gewöhnliche Porzellannutsche mit festem Siebboden, welche jedoch oben geschlossen ist. Aus der Decke (in der Figur 5 *d*) ist ein elliptisches Loch herausgeschnitten, wie aus der Figur ohne weiteres ersichtlich ist. Dieses gestattet, dafs man einen ebenfalls elliptischen Deckel in das Innere der Nutsche bringen kann, obwohl der Deckel gröfser ist als das Loch, indem man ihn beim Einführen mit der grofsen Achse der Ellipse senkrecht stellt. Nachdem man nun zunächst auf den Siedboden der Nutsche ein doppeltes Papierfilter gelegt und mit zwei Halbringen aus Porzellan, die man darüber zu einem Vollring zusammen fügt, beschwert und den Deckel eingeführt hat, dreht man diesen so, dafs die Stellung des Henkels (in der Fig. 5 *b*) um 90° gegen die Stellung in der Zeichnung gedreht erscheint. Alsdann kreuzen sich die Ellipsen des Deckels und der Öffnung, und rechts und links vom Deckel bleibt ein freier Raum, durch den man die zu filtrierende Fl. eingiefsen kann. Wenn man durch den Henkel dabei das zu diesem Zwecke beigegebene Brettchen schiebt, das auf dem Rand (*d*) aufruht und den Deckel in der Schwebe hält, und zum Einfüllen einen kleinen Trichter durch das in dem Brettchen befindliche Loch steckt, so kann man sich das Einfüllen sehr erleichtern. Nach dem Einfüllen wird der Deckel wieder um 90° gedreht. Er ist nun so gebaut, dafs der mittlere Teil einige Millimeter höher ist als der Rand, und der erhöhte Teil füllt den elliptischen Ausschnitt in der Nutsche fast ganz aus. Auf dem niedrigen Rand liegt ein Gummiring, welcher den Höhenunterschied ausgleicht. Dies alles ist in der Zeichnung nicht sichtbar, sondern liegt in der auf dieser sichtbaren elliptischen Vertiefung. Schiebt man nun einen Holzkeil (in der Figur 5 *c*) durch den Henkel (*b*), so wird der Deckel fest gegen den Gummiring und dieser fest gegen die Decke (*d*) im Inneren der Nutsche angedrückt. Durch den Deckel geht nun das Porzellanrohr (in der Fig. 5 *e*), welches nicht völlig gerade durchgebohrt ist, sondern unterhalb des Deckels zwei seitliche Austrittstellen der Bohrung hat, so dafs diese die Gestalt eines auf den Kopf gestellten T bekommt. Über das untere Ende des Rohres ist ein Stückchen Gummischlauch gezogen, welcher die seitlichen Austrittslöcher verschliefst und als Ventil wirkt. An dieses Rohr wird nun der Ansatzschlauch einer gewöhnlichen Radfahrerluftpumpe angeschraubt, und durch diese wird die Luft in den Raum über der Fl. geprefst, bis der zum Filtrieren nötige Überdruck erreicht ist. Bei schwer filtrierenden Fll. kann man hierbei mit Leichtigkeit bis zu vier Atmosphären Druck erzeugen. Derselbe Luftdruck, welcher das Filtrieren beschleunigt, bewirkt aber auch zugleich den luftdichten Verschlufs des Deckels, indem er ihn von innen anprefst, so dafs man mit der Dichtung bei dieser Filterpresse gar keine Schwierigkeiten hat.

Der Apparat wird in zwei Gröfsen, nämlich zu $^1/_4$ l und 2 l Inhalt von der Firma „Aktiengesellschaft für pharmazeutische Bedarfsartikel, vorm. Georg Wenderoth“ in Cassel mit Stativ, Luftpumpe und passenden Papierfiltern in den Handel gebracht und ist als Gebrauchsmuster Nr. 104059 geschützt. (Pharm. Centr.-H. **40**. 779—80.) Arendt.

Wilhelm Büttner, *Vereinfachter Extraktionsapparat.* Der vom Vf. früher (Z. f. angew. Ch. **1893**. 634; C. **94**. I. 103) beschriebene höchst einfache, selbst herstellbare Extraktionsapp. läfst eine noch weitergehende Vereinfachung zu. Durch eine etwas veränderte Konstruktion des äufseren Cylinders ist es möglich, an Stelle des früheren Heberröhrchens, dessen längerer Schenkel notwendigerweise gebogen sein mufste, ein wesentlich leichter herstellbares einfaches Heberchen mit geraden Schenkeln zu verwenden. In seiner neuen Modifikation weicht der App. äufserlich sehr wenig von der Gestalt des früheren ab. Wie die Abbildung (Fig. 6) zeigt, besteht derselbe ebenfalls aus drei isolierten einzelnen Teilen: aus einem äufseren Cylinder C (Destillationsgefäfs und Sammelgefäfs für die abgeheberten Extrakte), einem in denselben einsetzbaren inneren Cylinder *E* (Extraktionsgefäfs) u. endlich aus einem in letzteren einzuhängenden Heberchen *H*.

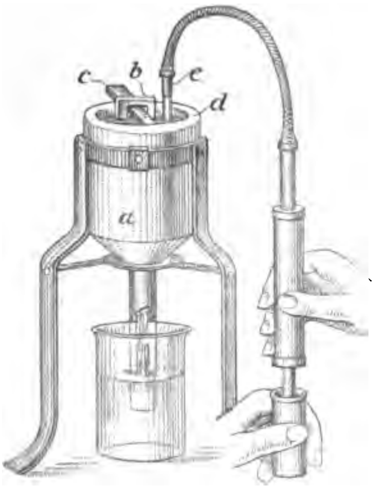


Fig. 5.

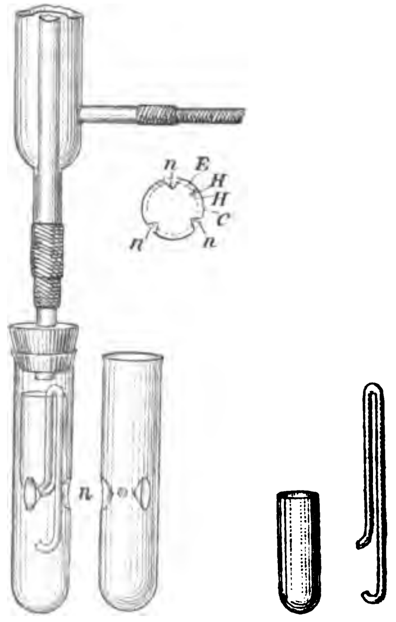


Fig. 6.

Der Vf. giebt eine Anweisung zur Selbstherstellung des Apparats, die hier übergangen werden mag. Derselbe wird in folgender einfacher Weise gehandhabt. Die zu extrahierende Substanz befindet sich in einer Patrone aus Filtrierpapier oder noch besser in einer in verschiedenen Gröfsen erhältlichen Schleicher'schen Hülse, von Schleicher und Schüll, welche kürzer und kleiner als der innere Cylinder sein mufs, damit dieselbe nur sehr locker in letzteren hineinpafst, und noch genügend Raum für das eingehängte Heberchen und für das Extraktionsmittel übrig bleibt. Der innere Cylinder wird, nachdem man in denselben das Heberchen eingehängt und die mit der zu extrahierenden Substanz gefüllte Patrone hineingebracht hat, vorsichtig in den äufseren Cylinder eingesetzt und letzterer mittels einer Klemme an einem Stative befestigt. Hierauf giefst man vom Extraktionsmittel so viel auf die Patrone bez. Hülse, bis diese vollgesaugt und der innere Cylinder gefüllt ist, worauf vom Heberchen die über und neben der Patrone befindliche Fl. in den unteren Teil des äufseren Cylinders abgehoben wird. Dies wiederholt man drei- bis viermal und ist

damit sicher, eine genügende Menge das Extraktionsmittels im App. zu haben. Alsdann verschliefst man letzteren mit dem das Kühlrohr tragenden Korke und bringt die Extraktionsfl. in geeigneter Weise (je nach deren Siedepunkt) zum gelinden Sieden, und zwar entweder bei kleinen Flämmchen vorsichtig direkt über doppeltem oder Asbestdrahtnetz, oder bei leicht sd. z. B. Äther, (welche wohl am meisten zur Verwendung kommen dürften) im Wasserbade, indem man den unteren Teil des äufseren Cylinders in ein Becherglas mit erhitztem W. eintauchen läfst, endlich bei schwer sd. Fll. im Glycerin- oder Paraffinbade. Der App. beginnt hierauf nach den bekannten Prinzipien der Kapillarität und der Heberwirkung selbstthätig und gleichmäfsig beliebig lange Zeit zu arbeiten, indem das im Kühler kondensierte Extraktionsmittel ununterbrochen auf die Patrone tropft und das Heberchen, so oft der innere Cylinder gefüllt ist, in Thätigkeit tritt. Das Extraktionsprod. befindet sich nach beendeter Operation im unteren Teile des äufseren Cylinders und kann, wenn derselbe vorher leer gewogen wurde, nach Verjagung der Extraktionsfl. entweder in diesem, oder nach dem Herausspülen in einem tarierten Bechergläschen gewogen werden.

Da der App. in den verschiedensten beliebigen Gröfsenverhältnissen, selbstverständlich mit je zu einander passenden Dimensionen der einzelnen Teile desselben herstellbar ist, so läfst sich derselbe nicht allein für quantitative analytische Arbeiten, sondern zu den verschiedensten Extraktionen, auch bei solchen im Apotheken-Laboratorium, wie überhaupt besonders da, wo die zu extrahierende Substanz möglichst erschöpft werden soll, verwenden.

Die Extraktion findet mit sehr geringen Mengen des Extraktionsmittels und unter den günstigsten Bedingungen statt, nämlich durch allseitiges Auslaugen der Substanz bei raschem und oft wiederholtem völligen Abfliefsen der extrakthaltigen Fl., mit immer wieder neuem, und zwar mit erwärmtem Extraktionsmittel, indem sich das Extraktionsgefäfs innerhalb des Destillationsgefäfses befindet. Diese Einrichtung gewährt gleichzeitig den weiteren Vorteil, dafs für den gesamten App. nur ein einziger Korkverschlufs nötig ist. (Pharm. Centr.-H. 40. 781—83.) Arendt.

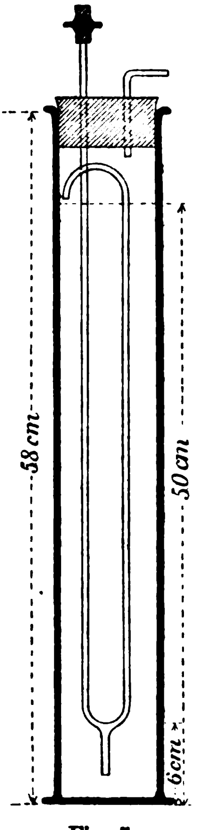


Fig. 7.

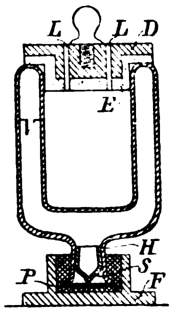


Fig. 8.

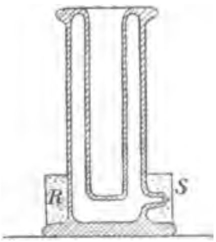


Fig. 9.

Arthur John Hopkins, *Apparat zur Beschleunigung der Lösung.* Ein solcher App. ist von Richards beschrieben worden (Amer. Chem. J. 20. 189; C. 98. I. 969), der jedoch nur dann anwendbar ist, wenn die zu lösenden Salze Lsgg. bilden, deren

D. viel gröfser ist, als das des Lösungsmittels. Der abgebildete App. (Fig. 7), der allgemein anwendbar ist, besteht aus einem Glascylinder mit doppelt durchbohrtem Stopfen. Durch eine der Bohrungen geht ein Glasrohr von 6 mm Weite, das oben einen Schlauch mit Quetschhahn trägt u. unten in ein Y-Rohr ausläuft. Der dritte Arm des Y-Rohres ist bis nahe an die Mündung des Cylinders hochgeführt und dort umgebogen. Durch die zweite Bohrung führt ein kurzes Rohr, das mit der Luftpumpe verbunden wird. Wird dort angesogen, so reifst der Luftstrom durch das Y-Rohr gesättigte Lsg. vom unteren Teil des Cylinders nach oben, bringt so neues Lösungsmittel mit dem Salz in Berührung und beschleunigt dadurch die Lösung. (Amer. Chem. J. **22**. 407—10. November 1899. Amherst College.) POSNER.

Aufbewahrungsgefäfse *für flüssige Luft und andere flüssige Gase.* Auf Anregung der sächsischen Prüfungsanstalt für Glasinstrumente in Ilmenau wurde in der Sophienhütte von BOCK & FISCHER ebendaselbst die Herstellung grofser becherförmiger Dewargefäfse unternommen und im Verlauf vieler Verss. zu grofser Vollkommenheit gebracht. Es werden in der genannten Hütte jetzt grofse Dewargefäfse von der in Fig. 8 dargestellten Form mit einem Fassungsvermögen von 8—10 l hergestellt. Der zwischen den Wänden des Doppelbechers befindliche Raum *V* wird evakuiert mit Hilfe einer in den Hals *H* des Gefäfses eingeschliffenen und festgekitteten Spitze *S*, welche nach der an der Quecksilberluftpumpe vorgenommenen Evakuierung abgeschmolzen wird. Der Hals wird zum Schutz der Spitze mit einer aufgekitteten Platte *P* oder einem übergreifenden Glasdeckel verschlossen und dann in den Holz- oder Metallfufs *F* mittels eines geeigneten Materials (Gips, Schellack u. dgl.) eingelassen. Der Doppelbecher kann nach oben durch einen Holzdeckel *D*, mit Filzüberzug *E* an der Unterseite, verschlossen werden. In demselben befinden sich Löcher *L*, welche zum Einführen von Thermometern, Rührern etc. dienen. Die innere Oberfläche des Vakuums kann auch versilbert werden zum Schutz gegen leuchtende Wärmestrahlen. Diese grofsen Vakuumdoppelbecher eignen sich besonders gut zur Ausführung aller Vers., die auf der längeren Konstanz von Temperaturen unter 0° beruhen, so z. B. zur Vergleichung von Thermometern bei tiefen Temperaturen. Von besonderem Vorteil ist eine Schutzhülle von Filz um den ganzen Doppelbecher, welche die innere Versilberung überflüssig macht u. den schädlichen Einflufs der in der Glaswand des Gefäfses selbst stattfindenden Wärmeleitung wesentlich herabmindert.

Um hydrostatische Dichtigkeitsbestimmungen und Aräometervergleichungen ohne die so lästige Temperaturveränderung der Eintauchflüssigkeit ausführen zu können, bedient man sich zweckmäfsig der gleichfalls in der Sophienhütte in Ilmenau hergestellten Dewarstandcylinder mit evakuierten Hohlwänden (Fig. 9). (D. Mech.-Ztg. 1899. No. 21; Pharm.-Ztg. **44**. 872.) ARENDT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Giesel, *Einiges über das Verhalten des radioaktiven Baryts und über Polonium.* Unabhängig von P. und S. CURIE und gleichzeitig mit diesen hat Vf. aus Rückständen der Uransalzfabrikation von DE HAËN einen wesentlich aus Bariumsulfat bestehenden Körper erhalten, der mit der von CURIE dargestellten *Radium* enthaltenden Substanz identisch ist. Die aus diesem Salz dargestellten radiumhaltigen Bariumsalze zeigen anfangs nur geringe Aktivität, die im Laufe einiger Tage bis zu einem konstanten Maximum steigt. Auch die konz. Lsg. des aktiven Chlorids ist radioaktiv, verliert aber die Aktivität allmählich. Aus der Lsg. können wieder aktive Krystalle erhalten werden, von denen die ersten Anschüsse beim Chlorid wie bei den übrigen Bariumsalzen am wirksamsten sind. Das Chlorid und Jodid, besonders aber das Bromid, und zwar am meisten das entwässerte, zeigen lebhafte, durch die

eigenen Strahlen hervorgerufene Phosphoreszenz mit blaugrünlichem Lichte. Die Phosphoreszenz ist in der Kälte stärker als in der Hitze; sie wird durch Wasseranziehung verringert. Sie tritt sofort mit voller Stärke auf, noch ehe die Radioaktivität ihr Maximum erreicht hat, und ist bei demselben Präparat um so stärker, je schwächer die Strahlung ist. (Auf der Naturforscherversammlung in München zeigte der Vf., daſs das Auge eine deutliche Lichterscheinung empfindet, wenn man das stark radioaktive Präparat an das Auge oder an das Schläfenbein hält. Ref.)

Das aus aktivem Bariumchlorid und Kaliumplatincyanür dargestellte Bariumplatincyanür phosphoresziert sehr stark von selbst. Das Leuchten wird aber allmählich schwächer, weil das Salz ähnlich wie durch Röntgenstrahlen auch durch die eigenen Strahlen in eine weniger empfindliche gelbe und schlieſslich braune Modifikation übergeht, aus der durch Umkrystallisieren das grüne Salz wieder erhalten werden kann. Auch stark wirksames Chlorbarium färbt sich gelblich. Das Radium unterscheidet sich von den aus denselben Rückständen gewonnenen, *Polonium* enthaltenden und wesentlich aus Schwefelwismut bestehenden Präparaten hauptsächlich durch gröſseres Durchdringungsvermögen; es vermag selbst nach Durchdringung einer 12 mm dicken Bleiplatte noch Phosphoreszenz am Röntgenschirm hervorzurufen. Poloniumhaltige Präparate verlieren ihre Aktivität beim Stehen und lassen sich durch Lösen und Fällen der Substanz nicht regenerieren. (WIEDEMANN's Ann. **69**. 91—94. 14/9. [5/8.*] 1899. Braunschweig.) BODLÄNDER.

P. Curie und **Frau Curie**, *Chemische Wirkungen der Becquerel'schen Strahlen.* Die von stark radioaktiven Bariumsalzen ausgehenden Strahlen verwandeln Sauerstoff in *Ozon.* Beim Öffnen des Gefäſses, in welchem das Salz aufbewahrt wird, beobachtet man den Ozongeruch sehr deutlich. Auch kann die Entw. des Ozons durch Jodstärkepapier nachgewiesen werden. Die Färbung des Papiers wird beim Berühren mit den Salzen stärker. Diese Ozonbildung kann nur bei sehr stark radioaktiven Salzen bemerkt werden. — Auch eine färbende Einw. der BECQUEREL'schen Strahlen auf Glas wurde beobachtet. Beim Aufbewahren eines Radiumsalzes in einer Glasflasche bemerkt man die B. einer violetten Färbung des Glases. — Die durch die Radiumstrahlen bewirkte Veränderung des Bariumplatincyanürs scheint ebenfalls eine chemische zu sein. Das Bariumplatincyanür wird allmählich gelb, dann braun, und diese braune Varietät ist weniger empfindlich. Bringt man im Dunkeln eine Schicht Bariumplatincyanür über ein mit einem Aluminiumblech bedecktes Radiumsalz, so wird das Platincyanür stark leuchtend. Allmählich verwandelt sich das Cyanür in die braune Modifikation, und die Leuchtwirkung nimmt ab. Setzt man es dem Tageslicht aus, so wird das Platincyanür partiell regeneriert, und bei Einw. des Radiumsalzes leuchtet es wieder intensiv.

Fällt man Barium- und Radiumchlorid aus einer Lsg. aus, so sind die ausgeschiedenen Krystalle anfangs farblos, sie werden aber allmählich immer stärker rosenrot gefärbt. Diese Färbung ist um so intensiver und erscheint um so schneller, je gröſser der Gehalt des Salzes an *Radium* ist. Eine Auflsg. der roten Krystalle ist farblos, und beim Auskrystallisieren scheiden sich zunächst farblose Krystalle ab. — Trockenes Barium- und Radiumchlorid ist anfangs weiſs, es wird aber allmählich gelb, während gleichzeitig sich die Radioaktivität entwickelt. Wahrscheinlich entsprechen diesen Farbänderungen molekulare Änderungen. — Zur Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon ist Energie nötig. Die B. des Ozons bei Einw. der Radiumstrahlen ist also ein Beweis dafür, daſs diese Strahlung eine beständige Energieentw. darstellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 823—25. [20/11.* 1899.].) HESSE.

James Walker und **William Cormack**, *Die Dissociationskonstanten sehr schwacher Säuren.* Es wird ein App. beschrieben, in dem die Vff. das elektrische Leitungsvermögen sehr schwacher SS. mit groſser Genauigkeit messen können, und

der besonders für solche SS. anwendbar ist, die unter gewöhnlichen Bedingungen gasförmig sind.

Folgende Tafel enthält die Hauptresultate der Arbeit. Salzs. und Essigs. sind zum Vergleich beigefügt. Die erste Reihe giebt die Dissociationskonstanten, nach OSTWALD's Formel berechnet, die zweite Reihe giebt den Dissociationsgrad in Prozenten für $^1/_{10}$-Normallösung.

	$K \times 10^{10}$	100 m
Salzsäure	—	91,4
Essigsäure	180 000	1,3
Kohlensäure	3 040	0,174
Schwefelwasserstoff	570	0,075
Borsäure	17	0,013
Blausäure	13	0,011
Phenol	1,3	0,0037

(Proceedings Chem. Soc. **15**. 208. 22/11. 1899.) POSNER.

H. M. Dawson u. P. Williams, *Über die Bestimmung der Übergangstemperaturen.* Während der Einfluſs der Temperatur auf homogenes u. heterogenes Gleichgewicht kontinuierlich ist, werden die sogen. „kondensierten Systeme" durch die Existenz einer Übergangstemperatur charakterisiert. Bei dieser Temperatur unterliegt das System plötzlich einer völligen Änderung. Die zweite Form des Systems, welche bei der höheren Temperatur beständig ist, wird bei Erniedrigung der Temperatur unter den Übergangspunkt völlig in die erste Form zurückverwandelt.

Für die Bestimmung solcher Übergangstemperaturen giebt es verschiedene Methoden, z. B. die dilatometrische, die thermometrische Methode und die der verschiedenen Identität. Letztere beruht auf der Thatsache, daſs die gesättigten Lsgg. der Systeme, welche zur wechselseitigen Umwandlung befähigt sind, bei der Übergangstemperatur identisch werden. Die Folge ist, daſs die Eigenschaften der gesättigten Lsgg., entsprechend den verschiedenen Löslichkeitskurven, welche vom Übergangspunkt entspringen, bei dieser Temperatur den gleichen Wert erreichen. Bei der Auswahl einer zur Unters. geeigneten Eigenschaft der gesättigten Lsg. muſs auf folgende drei Punkte geachtet werden: 1. Die Eigenschaft muſs genau und schnell meſsbar sein. 2. Sie muſs für kleine Veränderungen in der Zus. der gesättigten Lsg. eine bemerkbare Änderung zeigen. 3. Es darf möglichst durch die Messung kein Verlust an gesättigter Lsg. eintreten.

Die Vff. untersuchen die Dichten u. elektrischen Leitfähigkeiten der gesättigten Lsgg. mit Rücksicht auf die Bestimmung der Übergangstemperaturen. Die Dichtigkeitsmessungen werden mit gesättigten Lsgg. von Natriumsulfat ausgeführt. Die Kurven schneiden sich bei 32,4° in einem groſsen Winkel, was der Umbildung des Dekahydrats in das wasserfreie Salz bei dieser Temperatur entspricht. Auch bei den Leitfähigkeitsbestimmungen werden zwei Kurven erhalten, welche sich bei 32,5° schneiden. Der Wechsel in der Richtung der Kurve bei dieser Temperatur ist nicht so groſs, wie erwartet wurde, was sich daraus erklärt, daſs die Lsgg. so konzentriert sind. Eine zweite Untersuchungsreihe wurde mit Thoriumsulfat ausgeführt, dessen Nonahydrat sich nach ROOZEBOOM bei 43° in das Tetrahydrat verwandelt. In diesem Fall ist die Konzentration der gesättigten Lsg. bei der Übergangstemperatur nur etwa $^1/_3$-n. Beim Einzeichnen der Kurven in ein Diagramm erhält man zwei Kurven, die sich bei 48° schneiden. Zur Sicherung wurde die Übergangstemperatur noch dilatometrisch und densimetrisch bestimmt und 46,5°, bezw. 47,5° erhalten. ROOZEBOOM's Wert, 43°, scheint daher etwas zu niedrig zu sein. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 211. 22/11. 1899.) POSNER.

Meyer Wildermann, *Die Gefriermethode in verdünnten Lösungen.* Es wird der Einfluſs verschiedener Fehlerquellen auf die Gefriermethode besprochen. Insbesondere wird behandelt die Art der Ausscheidung des Eises aus reinem W. in Netzen, Bändern oder Kapseln um die Thermometerkugel, die Änderung des Gefrierpunktes des W. durch unvermeidliche Verunreinigungen, vorübergehende Änderungen in den Thermometern, der Einfluſs des atmosphärischen und des inneren Druckes auf die abgelesene Gefriertemperatur, die Geschwindigkeit, mit der das $^1/_{1000}$- und $^1/_{100}$°-Thermometer die Temperatur der Fl. annimmt, der Einfluſs der Zimmertemperatur auf die abgelesene Gefriertemperatur und die abgelesenen Gefrierpunktsdepressionen, die durch rauhe Stellen in der Thermometerwand verursachte Trägheit der Einstellung, die Genauigkeit der Ablesung und die auſserhalb der Methode gelegenen Fehler der Bestimmung der Molekulardepression. Es folgt eine Polemik gegen Loomis. (Z. physik. Ch. **30**. 508—26. 1/12. 1899. London.) Bodländer.

Heinrich Biltz, *Farbwechsel belichteter Substanzen.* Im Anschluſs an die Arbeit von Marckwald (Z. physik. Ch. **30**. 140; C. **99**. II. 953) teilt der Vf. einige von ihm beobachtete Fälle von Phototropie mit. Benzaldehydphenylhydrazon, ein Kuminilosazon, beide Anisilosazone und beide Piperilosazone sind gelb oder gelbgrau gefärbt, werden beim Belichten rot oder orangerot und nehmen im Dunkeln in der Kälte langsam, in der Wärme in wenigen Minuten ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Durch Belichtung nicht verändert werden die beiden Benzilosazone, die beiden Salicylosazone und das Vanillilosazon. (Z. physik. Ch. **30**. 527—28. 1/12. 1899. Kiel.) Bodländer.

K. Auwers, *Kryoskopische Untersuchungen über die Konstitution der Säureamide.* Nach Versuchen von **M. Dohrn**. Wenn die kryoskopische Anomalie der Säureamide durch die Gruppe RNH bedingt ist, so müſste sowohl ein Körper von der Formel $RNH\cdot CO\cdot C_6H_5$ als einer der Formel $RNH\cdot CS\cdot C_6H_5$ die Anomalie zeigen. Wenn aber die Konstitution der Säureamide durch die Formel $RN:C(OH)\cdot C_6H_5$ auszudrücken ist, so sollte nur das Säureamid, nicht aber ein Thioamid $RN:C(SH)\cdot C_6H_5$ Anomalie zeigen, da die SH-Gruppe keine Anomalie bedingt. Daſs letzteres der Fall ist, wurde durch kryoskopische Untersuchungen an Thiophenol, p-Thiokresol, p-Chlorthiophenol, Methoxy-m-thiokresol, p-Methoxythiokresol und Amylmerkaptan in Naphtalin bestätigt; diese Stoffe sind kryoskopisch normal. Dagegen sind anomal die folgenden Thioamide: Thiobenzamid, Thioacetanilid, Thioacetamid, das Thioanilid der p-Äthoxy-m-toluyls. und das Thioanilid der Anissäure. Immerhin ist auch dieser Befund noch nicht entscheidend für die Deutung der Säureamide und der Thioamide als Verbb. der Typen RCO·NHR′ und RCS·NHR′, da es möglich wäre, daſs auch in einer Verb. des Typus RC(SH):NR′ die an sich nicht anomalisierende SH-Gruppe durch die acidifizierende Gruppe NR′ ein abnormes Verhalten erlangt. In der That erwies sich die Thiacets. $CH_3\cdot CO\cdot SH$ als kryoskopisch abnorm, so daſs aus dieser Versuchsreihe kein sicherer Schluſs über die Konstitution der Säureamide gezogen werden kann.

Diese Frage konnte auf anderem Wege entschieden werden. Normalisierende Substituenten wirken nur dann ein, wenn sich der Substituent und die anomalisierende Gruppe an benachbarten C-Atomen befinden. Diese Thatsache fand erneute Bestätigung in Verss. mit Benzaldoxim und mit Benzylalkohol, deren kryoskopische Anomalie nicht beeinfluſst wird, wenn in den Benzolkern in o- oder p-Stelle eine Nitrogruppe eintritt. Hat nun das Benzanilid die Formel R·CO·NHR′, so sollte eine in o-Stellung in die Gruppe R′ eintretende Nitrogruppe die Anomalie aufheben, während eine in o-Stellung in die Gruppe R eintretende Nitrogruppe die Anomalie des Benzanilids nicht beeinflussen sollte. Nur im ersteren Falle würde die die Anomalie bedingende Gruppe NH durch die NO_2-Gruppe beeinfluſst werden. Wenn

aber das Benzanilid die Formel R·C(OH):NR' besitzt, so würde weder der Eintritt der NO_2-Gruppe in o-Stellung in die Gruppe R, noch in die Gruppe R' die Anomalie aufheben, da in keinem Falle die NO_2- und die OH-Gruppe sich an benachbarten C-Atomen befinden. Die CO-Gruppe aber kann aus Analogiegründen in keinem Falle die Anomalie bewirken. Verss. mit m- und o-Nitrobenzanilid, m- und o-Nitrobenz-o-toluid, Benz-o-nitranilid, o-Nitrobenz-o-nitroanilid, Benz-o-anisidid, Benz-p-anisidid und o-Methoxybenzanilid ergaben, daſs alle Anilide, welche lediglich in der Säurehälfte des Moleküls substituiert sind, sich anomal verhalten; anomal ist auch das Benz-p-anisidid, das zwar in der basischen Hälfte, aber in p-Stellung substitutiert ist. Dagegen sind die Derivate o-substituierter Aniline normal. Daraus ist zu schlieſsen, daſs den Säureamiden die alte Formel R·CO·NHR' zukommt.

Kryoskopische Anomalien werden mithin nicht lediglich durch Hydroxylgruppen, sondern auch durch Amido- und Imidogruppen hervorgerufen. Von sekundären Basen und Imidoverbb. erwiesen sich Monomethylanilin, Diphenylamin und der o-Tolylimidoäther normal, Piperidin und Phenylurethan als wenig, Urethan als stark abnorm. Es scheint demnach, daſs nur solche Amido- und Imidoverbb. kryoskopische Anomalie zeigen, die kaum mehr basischen Charakter besitzen. (Z. physik. Ch. **30**. 529—44. 1/12. 1899. Heidelberg.) Bodländer.

R. Abegg und **E. Bose**, *Über den Einfluſs gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten und auf die Diffusionsgeschwindigkeit; Neutralsalzwirkungen.* Die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette wird durch Zusatz eines zweiten Elektrolyten, dessen eines Ion einem des Elektrolyten gleich ist, vermindert. Es werden die Gleichungen für diesen Fall entwickelt, wobei die Änderung der Dissociation durch den zweiten Elektrolyten nicht berücksichtigt wurde. Ist das Anion gemeinsam, so ist die Diffusionsgeschwindigkeit die des Kations, wenn der Zusatz des zweiten Elektrolyten sehr groſs ist. Ist das gemeinsame Kation im groſsen Überschuſs, so ist die Diffusionsgeschwindigkeit die des Anions. Zusatz von Chloriden erhöht die Diffusionsgeschwindigkeit der Salzs., Zusatz von Kaliumsalzen die der Kalilauge. Andererseits wird die Diffusionsgeschwindigkeit verringert, wenn das nicht gemeinsame Ion des diffundierenden Stoffes schneller wandert. So wird die Diffusionsgeschwindigkeit der Dichroms. durch Zusatz von Salzs., die des Kaliumpermanganats durch Zusatz von Kaliumchlorid verringert. Dies läſst sich durch einfache Verss. leicht demonstrieren. Vielleicht ist die erhöhende Wirkung von Neutralsalzen auf die Inversionsgeschwindigkeit durch SS. durch die Vermehrung von deren Diffusionsgeschwindigkeit zu erklären. (Z. physik. Ch. **30**. 545—55. 1/12. 1899. Breslau.) Bodländer.

Heinrich Debus, *Erwiderung an Herrn Professor Kahlbaum.* Bezieht sich auf die Polemik über den Ursprung von Dalton's Atomtheorie. (Vgl. Kahlbaum, Z. physik. Ch. **29**. 700; C. **99**. II. 740.) (Z. physik. Ch. **30**. 556—62. 1/12. 1899. Kassel.) Bodländer.

H. M. Goodwin und **M. de Kay Thompson jun.**, *Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit von flüssigem Ammoniak.* Die Dielektrizitätskonstante wurde nach dem Verf. von Drude zu 22 bei -34^0 bestimmt. Sie ist also erheblich kleiner als die des W., obwohl die Dissociationskraft der des W. nahekommt. Die Leitfähigkeit ist $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ mit einem Temperaturkoeffizienten von $0{,}011 \cdot 10^{-4}$ zwischen —30 u. —12°. Die molekulare Leitfähigkeit des Silbernitrats in Ammoniak ist 134 bei $v = 30$ und 180 bei $v = 110$. Sie scheint hiermit ihrem maximalen Werte nahe zu sein. (Physical Review **8**. 38—48; Z. f. Elektrochemie **6**. 338—39. 7/12. 1899.) Bodländer.

Anorganische Chemie.

W. J. van Heteren, *Notizen über Nitrosylchlorid und seine Verbindungen.* F. des NOCl —65°. — Das NOCl mischt sich mit durch eine Kältemischung aus A. und fester CO_2 verflüssigtem Cl in allen Verhältnissen. — Die Krystallisation eines Gemisches aus derartig verflüssigtem Cl und NOCl im Verhältnis von $NOCl_2$ gelang bei —80° noch nicht. — Die *Verbindung* $SnCl_4 \cdot 2NOCl$ entsteht, wenn man zu einem großen Überschuß von NOCl $SnCl_4$ hinzufügt, das überschüssige NOCl abdestilliert und die Verb. sublimiert; F. 150° (im zugeschmolzenen Rohr). — In ähnlicher Weise wurde die *Verbindung* $2SbCl_5 \cdot 5NOCl$, F. 180° (im zugeschmolzenen Rohr) gewonnen. Die *Verbindung* $Fe_2Cl_6 \cdot 2NOCl$ wurde durch Eintragen von wasserfreiem $FeCl_3$ in überschüssiges NOCl — wobei sich das $FeCl_3$ löst — und Eindunsten der Fl. im Exsikkator dargestellt. Krystallinisch, nicht sublinierbar, F. 116° (im zugeschmolzenen Rohr). (Z. anorg. Ch. **22**. 277—78. 15/11. 1899. [September.] Amsterdam.) Düsterb.

Henri Moissan, *Einwirkung von Fluorwasserstoff und Fluor auf Glas.* Fluorwasserstoffs. wirkt, auch wenn sie sorgfältig von jeder Spur Feuchtigkeit befreit wird, stets auf Glas ein. — Das auf elektrolytischem Wege dargestellte flüssige Fluor greift bei niederen Temperaturen (—187°) Glas nicht an, wohl aber bei höheren Temperaturen. Vf. befreite nun dieses flüssige Fluor dadurch, daſs es nur wenig höher als auf den Verflüssigungspunkt erwärmt wurde, von jeder Spur HF (Kp. + 19,5°), trocknete das Gas in passender Weise und leitete es in vollkommen trockene, reine Glaskugeln, welche von flüssiger Luft umgeben waren. Es zeigte sich dann, daſs das von jeder Spur Feuchtigkeit und HF befreite Fluor das Glas in keiner Weise angriff, es blieb nach Wochen noch so glänzend, wie es vorher gewesen war. Wurde die ausgezogene Spitze eines dieser mit Fluor gefüllten Kugelrohre unter Hg abgebrochen, so stieg ein wenig Hg in die Kapillare. Bald bildete sich an der Oberfläche des Hg eine Schicht von Fluorquecksilber, dann hielt die Einw. an, und man konnte so in den Glasgefäſsen Fluor mehrere Tage über Hg aufbewahren. Beim Schütteln wurde das gesamte Fluor vom Hg absorbiert. Wenn das Fluor vollständig frei von jeder Spur HF war, so blieb das Glas stets blank wie vorher. Mit gereinigtem Fluor gefüllte Glaskugeln konnten zwei Stunden auf 100° erwärmt werden, ohne daſs das Glas angegriffen wurde. Selbstverständlich gelingen die Verss. nur mit vollkommen trockenen und reinen Gläsern. Hängt nur eine minimale Spur einer organischen Substanz an den Glaswänden, so wird dieselbe vom Fluor verbrannt, es entsteht HF, und dann bildet sich an den Stellen, an welchen die organische Substanz am Glase haftet, nach einigen Tagen ein geringer Schleier, und bald wird das ganze Innere des Glases matt. Eine Spur Feuchtigkeit hat die gleiche Wirkung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 799—804. [20/11.* 1899.].) Hesse.

G. Dean, *Das Atomgewicht des Stickstoffs.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der Resultate früherer Forscher. Aus denselben leitet sich ein mittlerer Wert von 14,034 für das Atomgewicht des Stickstoffs ab, doch differieren die Bestimmungen nach chemischen Methoden von 13,975 (Pelouze) bis 14,05 (Stas). Rayleigh und Leduc haben das Verhältnis der Dichten von Sauerstoff u. Stickstoff zu 16 : 14,003 bestimmt. Vf. bestimmt den Wert nach einer neuen Methode. Er bestimmt das Verhältnis zwischen einer gegebenen Menge Silbercyanid u. der zur völligen Fällung des in ihm enthaltenen Silbers nötigen Menge Bromkalium. Das Cyanid wird durch Lösen in Salpeters. oder Schwefels. zers. Das Verhältnis wurde gefunden zu Ag : AgCN = 107,93 : 133,962, hieraus berechnet sich CN zu 26,032 und N zu 14,031, wenn C = 12,001 angenommen wird. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 213. 22/11. 1899.) Posner.

Isidore Pouget, *Untersuchungen über die Sulfo- und Selenantimonite.* Die Arbeit ist eine Zusammenfassung der früheren Unterss. des Vf.'s (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1445. 1515; **126**. 1144. 1792; **129**. 103; C. **97**. II. 328. 331; **98**. I. 1094; II. 329; **99**. II. 359), vervollständigt durch die Unterss. der Selenantimonite. Durch die letzteren Unterss. wurde die Analogie des S und Se wieder bestätigt. Es konnten auch gemischte Selenschwefelverbb. dargestellt werden, da Se in Alkalisulfiden l. ist. Dagegen löst sich das Tellur nicht in den Sulfiden, ein neuer Beweis, daſs das Tellur sich vom Schwefel und Selen in wesentlichen Punkten unterscheidet. Aus den Gesamtunterss. des Vf.'s ergeben sich folgende Resultate:

1. Antimonsulfid, Sb_2S_3, ist in Alkalisulfiden l., bei Anwendung passender Mengenverhältnisse entstehen beim Eindampfen der Lsgg. die krystallinischen *Orthosulfoantimonite*, K_3SbS_3, $Na_3SbS_3 + 9H_2O$ und $Li_3SbS_3 + 3H_2O$, welche ll. in W. sind und leicht zu Sulfoantimoniaten oxydiert werden. — 2. Gesättigte Lsgg. von Sb_2S_3 in den Alkalisulfiden haben eine Zus., welche ungefähr den *Pyrosulfoantimoniten*, K_4SbS_5, Na_4SbS_5, Li_4SbS_5, entspricht. — 3. In der Wärme zers. sich diese Lsgg. unter B. von Orthosulfoantimoniten und *Metasulfoantimoniten*, $KSbS_2$ (krystallisiert) und $NaSbS_2$ (amorph). — Dunstet man die Lsgg. in der Kälte ein, so bilden sich die Orthoverbb. und eine neue Reihe unl. Verbb.: die *Parasulfoantimonite*, $K_2Sb_4S_7 + 3H_2O$ (krystallisiert), $Na_2Sb_4S_7 + 2H_2O$ (krystallisiert) und $Li_2Sb_4S_7 + 3H_2O$ (amorph). Letztere Verbb. sind die beständigsten. Auſser den Parasulfoantimoniten wurden noch die sauren Salze derselben dargestellt: $KHSb_4S_7$ und $NaHSb_4S_7 + 2H_2O$. — 5. Die Ammoniumverb. verhalten sich anders. Das Antimonsulfid ist wl. in $(NH_4)_2S$. Es wurden aber dennoch Verbb. von der Zus. $(NH_4)_3SbS_3$ (ortho), NH_4SbS_2 (meta) und $(NH_4)_2Sb_4S_7$ (para) dargestellt. — 6. Das Antimonsulfid verbindet sich direkt mit den Erdalkalisulfiden, wobei die in Erdalkalisulfiden l. Barium- und Strontiumorthosulfoantimonite, $Ba_3Sb_2S_6 + 8H_2O$ und $Sr_3Sb_2S_6 + 10H_2O$, die Calcium-, Barium- und Strontiumpyrosulfoantimonite, $Ca_2Sb_2S_5 + 15H_2O$ (l. in W.), $Ba_2Sb_2S_5 + 8H_2O$ (unl. in W., wird durch W. zers.) und $Sr_2Sb_2S_5 + 15H_2O$ (l. in W.), ferner die unl. Barium- und Calciummetasulfoantimonite, $BaSb_2S_4 + 4^1/_2H_2O$ und SbS_2CaOH und die Bariumverbb. $Sb_4S_9Ba_3 + 10H_2O$, erhalten werden. — 7. Durch Umsetzung der Alkalisulfoantimonite mit Metallsalzen werden stets Orthosulfoantimonite gewonnen, möge man Ortho- oder Pyrosulfoantimonite anwenden (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 103; C. **99**. II. 359). — 8. Löst man Selenantimon, Sb_2Se_3, in Alkaliseleniden, so erhält man die den Sulfoantimoniten entsprechenden Verbb. K_3SbSe_3, $Na_3SbSe_3 + 9H_2O$ und $K_2Sb_4Se_7 + 3H_2O$. Durch kombinierte Einw. von Selen und Antimon auf Alkalisulfide können die gemischten *Schwefelselenantimonite*, $Sb_4S_5Se_8K_{10} + 4H_2O$ und $SbS_{1,5}Se_{1,5}Na_3 + 9H_2O$, sowie die von den Orthosulfoantimoniaten sich ableitende Verb. $SbS_{1,5}Se_{2,5}Na_3 + 9H_2O$ gewonnen werden.

Die Sulfoantimonite, die Selenantimonite und die gemischten Verbb. können also alle zu einer kleinen Anzahl von Gruppen zusammengefaſst werden: 1. die Orthosulfoantimonite, $Sb_2S_3 + 3M_2S$, 2. die Pyrosulfoantimonite, $Sb_2S_3 + 2M_2S$, 3. die Metasulfoantimonite, $Sb_2S_3 + M_2S$, und die Parasulfoantimonite, $2Sb_2S_3 + M_2S$, $2Sb_2S_3 + 3M_2S$ und $2Sb_2S_3 + 5M_2S$. In einer Anzahl dieser Verbb. kann Schwefel durch Selen ersetzt werden, ohne daſs die Eigenschaften dieser Körper modifiziert werden. Dagegen bildet Tellur nicht Verbb. dieser Art. (Ann. Chim. Phys. [7] **18**. 508—71. [Dezember 1899.].) Hesse.

P. Melikoff und **S. Lordkipanidze**, *Fluorhyperborate.* Während die Überbors. von Melikoff und Pissarjewski (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 678. 453; C. **98**. I. 1161. 1263) als solche nicht befähigt ist, wie andere Überss. (Melikoff, Pissarjewski, Z. anorg. Ch. **19**. 405; C. **99**. I 664) mit Metallhyperoxyden salzartige

Verbb. zu liefern, gelang es, ein derartiges Prod., das K-Salz der *Fluorpyrohyperborsäure*, $K_4B_4F_4O_{11} + H_2O$, durch Einw. von H_2O_2 auf konz. wss. Lsgg. des K-Salzes der Fluorbors., $B_2O_3 \cdot 2KF$, bezw. der Orthofluorbors., $(KO)_2BF$ (SCHIFF, SISTINI, LIEBIG's Ann. **228**. 83; C. **85**. 421) in Ggw. von etwas Alkali darzustellen. Das neue Salz bildet Kugeln oder rhombische Prismen; in W. mit alkal. Rk. ll.; diese Lsg. zers. sich in der Kälte nur langsam, beim Erwärmen dagegen rasch unter lebhafter O-Entw. Mit verd. Schwefels. scheidet es H_2O_2, mit konz. S. ozonisierten Sauerstoff ab. — Das zugehörige Ag-Salz ist ein gelber Nd., welcher sich unter O-Entw. und Reduktion zu Metall zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3349—51. 11/12. [23/11.] 1899. Neuruss. Univ. Odessa.) STELZNER.

Maurice Prud'homme, *Bemerkung über die Ammoniumhydrosulfite. Neutrales Ammoniumhydrosulfit* stellte Vf. folgendermaßen dar. Ammoniumbisulfit des Handels von 28° Bé. wird mit NH_3 im geringen Überschuß gesättigt und dann in einer möglichst bis zum Stopfen zu füllenden Flasche mit Zinkspänen behandelt. Es tritt Erwärmung ein, und scheidet sich ein weißer Nd. von Zinksulfit-Ammoniak ab, während Ammoniumhydrosulfit in Lsg. bleibt. Die Ausbeute beträgt 96—98% der

$$2SO_2(NH_4)_2 + Zn = SO_2(NH_4)_2 + SO_2Zn \cdot 2NH_3 + H_2O$$

Theorie. Das neutrale Ammoniumhydrosulfit ist weniger oxydabel als das saure Salz. Ein weiterer Vorteil des Verf. besteht darin, daß man durch Filtration leicht vom Zink, resp. dem Zinkdoppelsalz trennen kann und so leicht eine zinkfreie Lsg. erhält. Bei Zusatz von etwas NaOH läßt sich Indigo vermittelst des neutralen Ammoniumhydrosulfits leicht reduzieren. *Saures Ammoniumhydrosulfit* bildet sich gleichfalls neben dem unl. Zinksulfit-Ammoniak, nach der Gleichung:

$$3Zn + 6SO_2H \cdot NH_4 = 2SO_2H \cdot NH_4 + SO_2(NH_4)_2 + SO_2Zn \cdot 2NH_3 + 2SO_2Zn.$$

(Bull. Soc. ind. Mulhouse **70**. 216—18. Mai—Juli. 1899. MUHLERT.

R. F. Weinland und O. Köppen, *Über fluorierte saure Jodate und über ein fluoriertes Cäsiumperjodat.* Im Verlauf ihrer Arbeit über die Fluorjodate hatten WEINLAND u. LAUENSTEIN (Z. anorg. Ch. **20**. 30; C. **99**. I. 816) konstatiert, daß sowohl das n. Jodat, als auch das Di- u. Trijodat des K bei der Einw. von HF in ein fluoriertes n. Jodat JO_2F_2K übergeht, dagegen erhielten sie aus einer Lsg. von $CsJO_3$ in HF zunächst jodsäurereichere Krystalle. Diese bestehen, wie Vff. fanden, aus einem Cäsiumdijodat, in welchem 2 Atome O durch 4 Atome F. ersetzt sind. Ein solches Salz ließ sich auch vom Rb darstellen. Fluorierte Trijodate konnten nicht erhalten werden. Auch Cäsiumperjodat $CsJO_4$ verhält sich bei der Einw. von HF anders als KJO_4. Während letzteres sich aus einer Lösung in HF unverändert wieder abscheidet, lagert $CsJO_4$ HF an, unter Aufrichtung doppelt an J gebundener O-Atome.

A. Über fluorierte saure Jodate. *Cäsiumtetrafluordijodat* $JO_2F_2Cs \cdot JO_2F_2H \cdot 2H_2O$. Das Cs ist mehr zur B. eines vierfach fluorierten Dijodats, als zur B. von n. Difluorjodat geneigt. Ersteres entsteht aus einer Lsg. von Cäsiumdijodat, Cäsiumtrijodat, Cäsiumtrijodat + 2 Mol. Jods. in 20—60%ig. Flußs., desgleichen bestehen die ersten Krystallisationen aus Lsgg. von $CsJO_3$ und sogar von $CsJO_3$ + 1 Mol. CsF aus diesem Salz. Dagegen scheidet sich aus einer Lsg. von $CsJO_3$ + 1 Mol. CsF in 15%iger S. sogleich das n. fluorierte Jodat, JO_2F_2Cs, ab. Krystallisiert man das Tetrafluordijodat aus 60%ig. HF um, oder läßt man eine Lsg. von Cäsiumdijodat in mindestens 40%ig. HF im Exsikkator über CaO verdunsten, so erhält man dicke, plattenförmige, ungleich sechsseitige, leicht verwitternde Krystalle oder aus dünnen Platten geschichtete Aggregate mit 2 Mol. Krystallw. Aus verd. HF scheidet sich das Salz in flach prismatischen, meist trübe aussehenden Krystallen mit höherem,

wechselndem (8—11%) Krystallwassergehalt ab. — *Rubidiumtetrafluordijodat*, $JO_2F_2Rb \cdot JO_2F_2H \cdot 2H_2O$, gleicht dem Cs-Salz, entsteht aber nur aus Lsgg., die auf 1 Mol. RbF mindestens 2 Mol. Jods. enthalten u. aufserdem nur bei Anwendung von mindestens 40%ig HF; es läfst sich auch nur aus einer solchen S. umkrystallisieren. — Unter Zugrundelegung der von BLOMSTRAND (Z. anorg. Ch. **1**. 42; C. **92**. I. 518) für die Di- u. Trijodate aufgestellten Formeln geben Vff. dem Cäsium- u. Rubidiumtetrafluordijodat die folgende Konstitution:

$$\begin{array}{ccccc} & F_2 & & F_2 & \\ & \| & & \| & \\ CsO— & J & —O— & J & —OH \cdot H_2O \cdot \\ & | & & | & \\ & OH & & OH & \end{array}$$

B. Über ein fluoriertes Cäsiumperjodat. *Cäsiumfluorperjodat*, $2JO_4Cs \cdot 3HF \cdot H_2O$, scheidet sich aus einer bei gelinder Wärme erhaltenen Lsg. von $CsJO_4$ in 60%ig. HF bei ganz langsamem Erkalten aus und stellt nach dem Umkrystallisieren aus der gleichen S. farblose, glasglänzende, spitzige, an der Luft nur langsam verwitternde Krystalle dar, die sich mit konz. H_2SO_4 und beim Lösen in W. zers. Vff. fassen das Salz als eine Molekularverb. von 2 Mol. $CsJO_4$ auf, an deren eines 2 Mol. HF und an deren anderes 1 Mol. HF und 1 Mol. H_2O sich angelagert haben, und geben ihm folgende Konstitution:

$$O : J(OH)_2(F)_2(OCs) + O : J(OH)_3(F)(OCs).$$

$RbJO_4$ krystallisiert aus einer Lsg. in HF unverändert wieder aus. (Z. anorg. Ch. **22**. 256—65. 15/11. 1899. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Über die Eigenschaften des Calciums.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 897—903. 20/11. 1899. — C. **98**. II. 1116.) HESSE.

Henri Moissan, *Darstellung des Lithiumammoniums, Calciumammoniums, Calciumamids und Lithiumamids.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 904—11. 20/11. 1899. — C. **98**. II. 1241.) HESSE.

Henri Moissan, *Über die Farbe des Calciumcarbids.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 921—22. 20/11. 1899. — C. **99** I. 166.) HESSE.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des krystallisierten Calciumphosphids.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 922—27. 20/11. 1899. — C. **99**. I. 963.) HESSE.

Henri Moissan, *Über die Bildungswärme des wasserfreien Kalkes aus den Elementen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 928—31. 20/11. 1899. — C. **99**. I. 659.) HESSE.

Prunier und Jouve, *Darstellung von Monocalciumphosphat.* Wenn man 1 Mol. Dicalciumphosphat mit 2 Mol. Orthophosphors. und etwa 30 bis 40 Mol. W. mischt, so geht alles in Lsg. über, wie man annehmen mufs nach der Gleichung:

$$Ca_2H_2(PO_4)_2 + 2H_3PO_4 = 2CaH_4(PO_4)_2.$$

Doch ist das Resultat, je nachdem man eindampft, verschieden. Bei raschem Eindampfen erhält man einen Rückstand von Dicalciumphosphat, gemengt mit wenig Monocalciumphosphat. Wenn man dagegen die Einwirkung der Wärme verlängert, indem man das Eindampfen eine Stunde und länger fortsetzt, so erhält man eine Krystallisation von reinem Monocalciumphosphat. (J. Parm. Chim. [6] **10**. 529—30. Dezember 1899.) ARENDT.

A. Jaboïn, *Über die Darstellung und die Eigenschaften des krystallisierten Strontium- und Bariumphosphids.* Das *Strontiumphosphid*, P_2Sr_3, wird durch Reduktion von kryst., reinem Strontiumphosphat mit Kohle im elektrischen Ofen dar-

gestellt, krystallisiert in rotbraunen, an feuchter Luft sich schnell verändernden Krystallen, D. 2,68, ist erst schmelzbar im elektrischen Ofen. W. wird durch Strontiumphosphid unter B. von Phosphorwasserstoff zers. — Das in entsprechender Weise dargestellte *Bariumphosphid*, P_2Ba_3, D. 3,183, hat ähnliche Eigenschaften, wie das vorige Prod. Das Strontiumphosphid verbrennt im Chlorstrom bei 30°, das Bariumphosphid bei 90°, Brom wirkt auf Strontiumphosphid bei 170—175°, auf Bariumphosphid erst bei 260—300° ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 762—65. [13/11.* 1899.].) Hesse.

P. Lebeau, *Über die Darstellung des Strontium-. Barium- und Lithiumarsenids im elektrischen Ofen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 931—35. 20/11. 1899. — C. **99**. II. 333.) Hesse.

Stefan Meyer, *Volumenometrische Bestimmung des spezifischen Gewichts von Yttrium, Zirkonium und Erbium.* Bei der magnetischen Unters. der Elemente (Wiedemann's **68**. 324; C. **99**. II. 163 und Monatshefte f. Chemie **20**. 369; C. **99**. II. 740) fiel es dem Vf. auf, daſs das Yttrium im periodischen System der Elemente als ein einzelnes paramagnetisches Element zwischen einer Reihe diamagnetischer steht, ein Fall, der sonst nicht beobachtet worden ist. Vf. unternahm es daher, durch Bestimmung, der D. resp. des Atomvolums des Y die Richtigkeit seines Atomgewichts zu kontrollieren. Zu diesem Zwecke bediente sich Vf. eines für derartige Unterss. üblichen, aber ein wenig modifizierten Volumenometers, das eine Umfüllung der nur in geringen Mengen erforderlichen Substanz vermeidet und eine Kontrolle durch doppelte Messung gestattet. (In bezug auf die Ausführung der Bestimmungen und den App. selbst muſs auf die Originalarbeit verwiesen werden.) Yttriumpulver (von Merck) ergab D^{16}. 3,80, Atomvolum unter Annahme des Atomgewichtes 89 a = 23,6, Zirkon D. 4,08, a bei Atomgewicht 90,6 = 22,2. Danach scheint Y an der richtigen Stelle im periodischen System zu stehen; sein abnormes magnetisches Verhalten ist vielleicht durch Beimengung eines Elementes mit einem Atomgewicht zwischen 140 und 180 (Victorium von Crookes (?)) zu erklären. Erbium (von Merck) lieferte D^{15}. 4,77 und bei Atomgewicht 166 a = 34,9, danach müſste dem Er bei Zusammenstellungen nach der D. oder dem Atomvolum der Platz unter dem Lanthan (bei horizontaler Anordnung) anzuweisen sein. Dagegen spricht seine überaus hohe Magnetisierungszahl, doch liegt vielleicht auch in dem Er ein Gemenge verwandter Elemente vor. (Monatshefte f. Chemie **20**. 793—96. 30/11. [8/6.*] 1899. Physik. Univ.-Inst. Wien.) Roth.

H. du Bois und **Otto Liebknecht**, *Molekulare Susceptibilität der Salze seltener Erden.* Zur Bestimmung dieser Gröſse wurde die Methode der unmagnetischen Lsgg. (H. du Bois, Wiedemann's Ann. **35**. 167; **65**. 38) benutzt, deren Prinzip auf der Neutralisation des Diamagnetismus des W. durch Auflösen paramagnetischer Salze beruht. Der bei den Bestimmungen benutzte App. wird in einer später erscheinenden Mitteilung beschrieben werden. Die molekulare Susceptibilität ergiebt sich in einfacher Weise aus der Gleichung:

$$\dot{\imath}_m = -m \cdot \frac{M_w}{M_s} \cdot x,$$

wo m das Molekulargewicht, $\frac{M_w}{M_s}$ das Massenverhältnis von W. und Salz in der unmagnetischen Lsg. bedeutet. Mit x ist die spezifische Susceptibilität des W. bei 18° provisorisch bezeichnet. In der vorletzten Spalte der nachstehenden Tabelle sind wegen der Unsicherheit dieser Konstante x die relativen Werte $\frac{\dot{\imath}_m}{x}$ angegeben, die von x unabhängig sind; in der letzten Spalte befinden sich die absoluten Werte $\dot{\imath}_m$ unter der Annahme von $x = -0{,}75 \cdot 10^{-6}$.

Name des Salzes	Formel	Atomgewicht	Molekulargewicht	$\frac{M_w}{M_s}$	$\frac{i_m}{x}$	i_m
Yttriumchlorid . .	YCl_3	89,0	195,35	1,41	276	0,00021
Ceriumchlorid . .	$CeCl_3$	140,0	246,35	13,197	3250	0,00243
Ceriumbromid . .	$CeBr_3$	140,0	379,88	8,4398	3210	0,00240
Praseodymchlorid .	$PrCl_3$	140,4	246,75	17,72	4370	0,00328
Neodymchlorid . .	$NdCl_3$	143,6	249,95	27,995	7000	0,00525
Neodymnitrat. . .	$Nd(NO_3)_3$	143,6	329,72	20,98	6920	0,00519
Samariumchlorid .	$SaCl_3$	150	256,35	60,52	15510	0,01164
Gadoliniumchlorid .	$GdCl_3$	156	262,35	130,24	34170	0,02563
Erbiumchlorid . .	$ErCl_3$	166	272,35	179,59	48910	0,03668
Ytterbiumchlorid .	$YbCl_3$	173	279,35	33,95	9480	0,00711

Aus der Tabelle geht der starke Paramagnetismus der untersuchten seltenen Erden hervor, und zwar steigt der Paramagnetismus allmählich von Y bis zu den sehr hohen Zahlen für Gd und Er und fällt dann jäh auf das Yb ab. Ein derartiges Ansteigen zu einem Maximum und Heruntergehen auf einen Minimalwert zeigt sich auch bei den in der nächsten Arbeit zu veröffentlichenden Zahlen für den Paramagnetismus der Gruppe Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu. Auffällig ist, daſs der Paramagnetismus des Co gröſser ist, als der des Ni. Die früher für paramagnetisch gehaltenen Lanthanverbb. sind in reinem Zustand nicht paramagnetisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3344—48. 11/12. [November] 1899. Berlin N. Phys.-techn. Lab. und wissenschaftl.-chem. Lab.) DÜSTERBEHN.

W. Muthmann und **L. Stützel**, *Eine einfache Methode zur Darstellung der Schwefel-, Chlor- und Bromverbindungen der Ceritmetalle.* Wie die Verff. aus der vorhandenen Litteratur nachweisen, scheinen die *Sulfide des Cers, Lanthans, Neodyms und Praseodyms* in reinem Zustande noch nicht erhalten worden zu sein; man kann dieselben jedoch leicht gewinnen, wenn man die Sulfate $Ce_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, $La_2(SO_4)_3 + 9H_2O$, $Nd_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ und $Pr_2(SO_4)_3 + 5H_2O$ durch Erhitzen wasserfrei macht, dann in einer Verbrennungsröhre bis zur Gewichtskonstanz schwach glüht und schlieſslich bei beginnender Rotglut mit trockenem H_2S behandelt. So erhält man Ce_2S_3 als braunschwarzes bis schwarzes, La_2S_3 als rein gelbes, Nd_2S_3 als olivgrünes und Pr_2S_3 als hellschokoladenfarbenes, anscheinend amorphes Pulver. Die Substanzen halten sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ziemlich gut (wie es scheint, um so besser, je stärker bei ihrer Darst. erhitzt wurde); beim Erhitzen entzünden sie sich leicht; sehr fein verteiltes Ce_2S_3 ist sogar pyrophorisch; bei der Verbrennung bilden sich Gemische von Oxyd und wasserfreiem Sulfat, welch' letzteres durch Eiswasser herausgel. wird. Sd. W. zersetzt die Sulfide (am leichtesten La_2S_3) langsam unter Entw. von H_2S; verdd. SS. l. leicht zu den entsprechenden Salzen. — Beim Kochen von Ce_2S_3 mit KOH will MOSANDER ein grünliches Oxysulfuret erhalten haben; die Verff. beobachteten hierbei jedoch nur gelbliches Cerihydroxyd, auch gelang es ihnen nicht, das krystallisierte Ce_2S_3 von MOSANDER zu bereiten. — Die D. der Sulfide wurden in CCl_4 von 11° (D. 1,60967) ermittelt: La_2S_3 4·9108, Ce_2S_3 5·020, Pr_2S_3 5·042, Nd_2S_3 5·179; wie man sieht, nehmen diese Zahlen mit den Atom-Gew. der Elemente (138,2, 139,7, 140,4 und 143,5) nur wenig zu. — Die Sulfide erwiesen sich als ein bequemes Ausgangsmaterial für die Darst. der wasserfreien *Chloride* und *Bromide*, denn sie setzen sich mit HCl-, bezw. HBr-Gas leicht schon bei beginnender Rotglut um. Einfacher noch ist es, die Sulfate, wie angegeben, in Sulfide überzuführen, hierauf in dem etwas abgekühlten Rohr den H_2S durch CO_2 zu verdrängen und dann unter Ansteigenlassen der Temperatur den gut getrockneten Halogenwasserstoff einzuleiten; $CeCl_3$ und $LaCl_3$ wurden so als rein

weifse, $PrCl_3$ als grüne und $NdCl_3$ als schön rosa gefärbte krystallinische M. erhalten. Diese Chloride nehmen aus der Luft leicht W. auf, sie l. sich in W. völlig klar unter Zischen und sind auch in A. ll.; sie schm. verhältnismäfsig niedrig, sind aber sehr schwer flüchtig. — Durch Einw. von trockenem HCl auf die wasserfreien Sulfate sind die Chloride nicht erhältlich; hierbei resultieren immer sauerstoffhaltige Prodd., da die Sulfate bei höherer Temperatur in Oxyde und SO_3 zerfallen. — Den älteren Verss. zur Gewinnung der wasserfreien Chloride haften Mängel an; bei der Einw. von Cl auf die Sulfide (Mosander) verläuft die Rk. zu heftig, unter Feuererscheinung zerstäubt die Substanz, aufserdem springen leicht die Röhren. — Das Chlorammonium-Verf. liefert nur gute Resultate, wenn man reichlich Salmiak verwendet und das Salzgemisch bei möglichst niederer Temperatur, z. B. auf dem Dampfbad, trocknet; dagegen ist diese Methode zur Darst. der KCl-Doppelchloride, welche zur elektrolytischen Gewinnung der Metalle dienen, gut geeignet. — Beim Erhitzen von Cerdioxyd mit CCl_4 (L. Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 681; C. **87**. 562) oder mit Chlor CO-Strom (Didier, C. r. d. l'Acad des sciences **101**. 882; C. **85**. 578) verläuft die Rk. ziemlich träge; beim Glühen der Oxyde mit Kohle im Chlorstrom sind sehr hohe Temperaturen erforderlich; beim Erhitzen der trockenen Oxalate im HCl-Gas resultieren O-haltige Körper. — Das nach ihrem Verf. aus dem Sulfid im HBr-Strom bei 400—600° innerhalb $^3/_4$ Stdn. von den Verff. erzielte *Cerbromid*, $CeBr_3$, bildete ein schneeweifses, krystallinisches, in W. klar l. Pulver, das sich als äufserst hygroskopisch erwies. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3413—19. 11/12. [Herbst] 1899. München.)

Stelzner.

F. Regelsberger. *Über Regeneration von Chromsäure aus chromoxydhaltigen Materialien.* Die Verss. des Vf.'s. sind vor der Auslage des DRP. 103860 der Höchster Farbwerke (vgl. C. **99**. II. 813) unternommen worden. Aus diesen Unterss. haben sich zwei Wege ergeben, wie aus chromoxydhaltigen Substanzen Chroms. regeneriert werden kann: 1. Oxydation von alkalischer Lsg. Verwendet man bei der Elektrolyse von chromoxydhaltigen Substanzen als „Hilfselektrolyten" Chloride, so findet eine vollständige Überführung des Chromoxyds zur Chroms. statt. Die beste Stromausbeute wird erhalten, wenn in einer gesättigten Alkalichloridlsg. immer so viel Chromoxyd erhalten wird, als dem Strom in der Zeiteinheit äquivalent ist. Bei einer solchen Elektrolyse bildet sich durch Elektrolyse der Chloridlsg. zunächst Hypochlorid, welches auf die Chromoxydverbindungen oxydierend einwirkt, wobei wieder Rückbildung des Chlorids erfolgt. Aus den mitgeteilten Verss. geht hervor, dafs diese Methode der Oxydation in alkal. Lsg. praktisch ausführbar ist. Die unten beschriebene Methode der Oxydation in saurer Lsg. ist aber einfacher. Doch kann die Methode der Oxydation in alkal. Lsg. in einzelnen besonderen Fällen, z. B. wenn in den Chromoxydlaugen noch organische Verbb. enthalten sind, oder wenn die Chromoxydabfälle fest sind, einige Vorteile bieten.

2. Oxydation in saurer Lsg. Wendet man bei der Elektrolyse der Chromoxysalze Bleianoden an, so bildet sich zuerst PbO_2, und dieses wirkt in Ggw. von H_2SO_4 oxydierend auf die Chromsalze unter B. von Chroms. ein. Auch für die Oxydation von organischen Verbb. läfst sich diese Eigenschaft der Bleianoden, in schwefelsaurer Lsg. sauerstoffübertragend zu wirken, verwenden. Vf. beschreibt die zur Ausführung nötigen Anordnungen und bespricht die Kosten des Verf. Es ist hiernach wahrscheinlich, dafs die Regenerierungskosten von 100 kg $Na_2Cr_2O_7$ nicht über 20 Mk. gehen werden. Das Verf. dürfte einen grofsen Erfolg haben, wenn die Diaphragmenfrage gel. ist. (Z. f. angew. Ch **1899**. 1123—28. 21/11. 1899.) Hesse.

W. Hittorf, *Über das elektromotorische Verhalten des Chroms.* (Zweite Mitteilung.) Über einen grofsen Teil der hier beschriebenen Beobachtungen ist schon früher (Z. f. Elektrochemie **6**. 6; C. **99**. II. 334) berichtet worden (vergl. auch Z.

physik. Ch. **25**. 729; C. **98**. I. 920). Es werden zunächst Verss. mitgeteilt, durch welche die Ansicht widerlegt wird, dafs die Inaktivität des Chroms durch eine Oxydhaut bewirkt wird. Das in Auflösung zu $CrCl_2$ unter Wasserstoffentw. begriffene Chrom wird sofort inaktiv, wenn es zur Anode gemacht wird. Das geschieht nicht nur in Lsgg. von HCl, wo Chroms. entsteht, sondern auch in Lsgg. von HJ, wo nur Jod an der Anode frei wird. Da Jod W. nicht zers., also keinen Sauerstoff frei macht, kann sich auch keine Oxydschicht bilden. Auch in Lsgg. neutraler Salze, wie $MgCl_2$, wird Chrom als Kathode aktiv, ohne sich dabei zu lösen. In Salzsäure wird Chrom durch um so schwächere Ströme aktiv, je konzentrierter die Säure ist, während es als Anode in konzentrierterer S. gröfserer Stromstärken bedarf, um inaktiv zu werden, als in verdünnterer S. Auch ohne Anode eines Stromes zu sein, wird Chrom inaktiv durch Berührung mit Oxydationsmitteln, wie Chlor, Brom, konz. Salpeters., Chroms., Chlors. Durch Jod wird die Aktivität des Chroms weit wenige erniedrigt. Während in konz. Salpeters. die elektromotorische Kraft des Chroms von 1,68 Volt auf 0,23 fällt, sinkt sie in Jod nur auf 0,96 Volt. Der inaktive Zustand des Chroms hält um so länger an, je niedriger die Temperatur ist. In Stickstoffwasserstoffs. verhält sich Chrom als Anode ähnlich wie in Chlor- u. Bromwasserstoff, indem es Chroms. bildet u. inaktiv wird, wobei vereinzelte Stickstoffblasen auftreten. In schwachen SS., wie Ameisens., Phosphors. u. Citronens., entwickelt Chrom nicht Wasserstoff. Als Kathode löst es sich unter B. der Chromoverb. auf. In Ameisens. entwickelt das durch den Strom aktiv gewordene Chrom auch nach der Stromunterbrechung noch langsam Wasserstoff.

In geschm. Zinkchlorid oder KCl + NaCl wird Chrom aktiv und behält den aktiven Zustand längere Zeit, als nach dem Erhitzen mit starken SS. Es erteilt der Kombination Cr | HCl | H_2CrO_4 | Pt eine elektromotorische Kraft, die auch bei starker Stromentnahme nur langsam abnimmt. Es bildet sich dabei Chromchlorür. Chrom, das durch Erhitzen in einem Sauerstoffgebläse mit einer Oxydschicht bedeckt wurde, wird nicht inaktiv, sondern erteilt der Kombination Cr|ClK, NO_3Na, NO_3Ag|Ag eine sich wenig schwächende elektromotorische Kraft, wobei aber das Chrom nicht Chromchlorür, sondern *Chromchlorid*, $CrCl_3$, bildet. Als Anode stärkerer Ströme bildet auch das mit Oxydhaut versehene Chrom Chromsäure. Einmal wurde durch starkes Erhitzen eines mit Platinfolie umwickelten Stückes Chrom in einer Porzellanröhre u. Ablöschen mit W. ein Chrom von aufsergewöhnlicher Beständigkeit des aktiven Zustandes erhalten. Auch dieses Chrom löste sich unter B. von $CrCl_2$. — Der Vf. macht darauf aufmerksam, dafs schon Berzelius u. Wöhler Beobachtungen über das wechselnde Verhalten des Chroms gegen Lsgg. gemacht haben. (Z. physik. Ch. **30**. 481—507. 1/12. 1899. Münster in W.) Bodländer.

O. Thomas, *Einwirkung von Stickoxyd auf Chromidichlorhydrin.* Leitet man Stickoxyd in Chlorchromsäurelsg. oder besser Dämpfe von CrO_2Cl_2 mittels eines CO_2-Stromes in einen grofsen Kolben, in welchen gleichzeitig auch überschüssiges Stickoxydgas eingeleitet wird, so bildet sich in Form eines weifsen Staubes eine Verb., welche nach einiger Zeit sich braun färbt. Die *Verbindung* hat nach den Analysen die Zus. $Cr_5Cl_5O_7 \cdot 2NO_2$, ist sehr hygroskopisch, unl. oder swl. in A., Ä., Chlf., Bzl., verwandelt sich beim Erhitzen unter Entw. von Cl und nitrosen Dämpfen in grünes Chromoxyd, bei Einw. von Zn und HCl entsteht NH_3. Ob das Reaktionsprod. eine definierte chemische Verb. ist, mufs noch aufgeklärt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 828—31. [20/11*]. 1899. Paris. Univ.-Lab. f. angew. Ch.) Hesse.

R. F. Weinland und O. Köppen, *Über einige Doppelsalze vom Ferri- und Aluminiumfluorid mit Fluoriden zweiwertiger Metalle.* Zur Darst. der Salze wird eine Lsg. von Aluminium-, resp. Ferrihydroxyd in verd. HF mit einer solchen des Carbonats, resp. Hydroxyds des betreffenden zweiwertigen Metalles in verd. HF ver-

nischt, die Fl. bei gewöhnlicher Temperatur über CaO verdunsten gelassen und das Salz aus verd. HF umkrystallisiert. Die Doppelsalze des Ferri- und Aluminiumfluorids mit Ferro-, Nickel-, Kobalt- und Zinkfluorid sind nach der allgemeinen Formel $MeF_3 \cdot MeF_2 \cdot 7H_2O$ zus. Für ihre B. ist es gleichgültig, ob die Fluoride in molekularem Verhältnis von 1:1 zusammengebracht werden, oder ob eines der beiden Fluoride im Überschufs ist, auch der Gehalt der Lsg. an HF scheint ohne Einflufs zu sein. Dagegen wurden bei den Aluminium-Kupferfluoriden andere Doppelsalzformen beobachtet; bei der B. dieser Doppelsalze kommen die Mengenverhältnisse der Komponenten und der Gehalt der Lsg. an HF in Betracht. Mit Ausnahme eines Aluminium-Kupferfluorids verwittern die Salze auch bei langem Lagern über H_2SO_4 nicht.

A. Doppelsalze des Ferrifluorids. *Ferrifluorid-Ferrofluorid* $FeF_3 \cdot FeF_2 \cdot 7H_2O$, erbsengelbe, gut ausgebildete, rhomboederähnliche Kryställchen, zll. in verd. HF; aus der Lsg. fällt NH_3 schwarzes Eisenoxydoxydulhydrat. — *Ferrifluorid-Nickelfluorid* $FeF_3 \cdot NiF_2 \cdot 7H_2O$, kleine, blafsgrüne Krystalle, schwerer l. in verd. HF, als das Ferrosalz. — *Ferrifluorid-Kobaltfluorid* $FeF_3 \cdot CoF_2 \cdot 7H_2O$, rosafarbene Krystalle, in verd. HF leichter l., als die vorhergehenden Salze. — *Ferrifluorid-Zinkfluorid* $FeF_3 \cdot ZnF_2 \cdot 7H_2O$, sehr kleine, farblose oder schwach rötliche Krystalle, swl. in verd. HF.

B. Doppelsalze des Aluminiumfluorids. *Aluminiumfluorid-Ferrofluorid* $AlF_3 \cdot FeF_2 \cdot 7H_2O$, grünlich weifse, sehr kleine, rhomboederähnliche Krystalle, swl. in verd. HF, die sich an der Luft nicht oxydieren. In dem Salz ist ein kleiner Teil des Al stets durch dreiwertiges Fe isomorph vertreten. — *Aluminiumfluorid-Nickelfluorid*, $AlF_3 \cdot NiF_2 \cdot 7H_2O$, kleine, grüne, in verd. HF swl. Kryställchen. — *Aluminiumfluorid-Kobaltfluorid*, $AlF_3 \cdot CoF_2 \cdot 7H_2O$, rötlich weifse, in HF swl. Krystalle. — *Aluminiumfluorid-Zinkfluorid* $AlF_3 \cdot ZnF_2 \cdot 7H_2O$, farblose, kleine Krystalle. — *Aluminiumfluorid-Kupferfluorid*: Das Salz $AlF_3 \cdot 2CuF_2 \cdot 11H_2O$, blaue, kugelförmige, aus einzelnen Krystallblättchen zus., in verd. HF zwl. Aggregate, scheidet sich vornehmlich aus Lsgg. von Aluminiumhydroxyd und Kupfercarbonat in verd. HF ab, welche auf 1 Mol·AlF_3 zwei oder mehrere Mol. CuF_2 enthalten. Das Salz $2AlF_3 \cdot 3CuF_2 \cdot 18H_2O$, tiefblaue, dicke, feldspatähnliche Prismen, krystallisiert aus Lsgg., welche bei Ggw. von wenig freier HF auf 2 Mol. AlF_3 genau 3 Mol. CuF_2 enthalten. Das Salz $AlF_3 \cdot CuF_2 \cdot HF \cdot 8H_2O$, grofse, blaue, rhomboederähnliche, rasch verwitternde Krystalle, erhält man aus stark flufssauren Lsgg., welche auf 1 Mol. AlF_3 1 Mol. und weniger CuF_2 enthalten.

Vff. betrachten diese Salze als Aluminate, resp. Ferrite, deren O durch F ersetzt ist und leiten sie von einer hypothetischen Aluminium-, resp. Ferrifluorwasserstoffs., AlF_6H_3, resp. FeF_6H_3 ab. Das Salz $2AlF_3 \cdot 3CuF_2 \cdot 18H_2O$ wäre demnach als Kupferorthofluoraluminat $(AlF_6)_2Cu_3 \cdot 18H_2O$, das Salz $AlF_3 \cdot CuF_2 \cdot HF \cdot 8H_2O$ als ein sekundäres Salz derselben S. $= AlF_6 \cdot CuH \cdot 8H_2O$ aufzufassen. Die Salze von der Zus. $MeF_3 \cdot MeF_2 \cdot 7H_2O$ würden sich von einer fluorierten Pyros. $Me^{III}_2O_5H_4$, nämlich $Me_2F_{10}H_4$ oder MeF_5H_2 ableiten. Das Ferrinickelfluorid, $FeF_3 \cdot NiF_2 \cdot 7H_2O$, z. B. wäre als Nickelpyrofluorferrit, $FeF_5Ni \cdot 7H_2O$, anzusehen. Das Salz $AlF_3 \cdot 2CuF_2 \cdot 11H_2O$ endlich müfste als basisches Salz von der Formel I. aufgefafst werden, dessen

$$\text{I. } HO{\cdot}Cu{\cdot}O{\cdot}Al{<}{}^{O}_{O}{>}Cu \qquad \text{II. } AlF_6{<}{}^{CuF}_{Cu}{\cdot}11H_2O$$

O-Atome und OH-Gruppe durch F ersetzt sind und demnach die Konstitution II. erhalten. (Z. anorg. Ch. **22**. 266—76. 15/11. 1899. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Robert C. Schüpphaus, *Das Verhalten des Zinkoxydes bei hohen Temperaturen.* Vf. teilt die von ihm in Gemeinschaft mit LUNGWITZ angestellten Verss. über die Reduktion von Zinkoxyd mit, welche in einem nach dem Prinzip des Autoklaven konstruierten Schmelzofen ausgeführt wurden. Als Wärmequelle diente die Elektri-

zität; die Anordnung des App. ist in der Abhandlung durch eine Zeichnung wiedergegeben. Da das freigewordene Zink bei der Ofentemperatur verdampft, bietet seine Verhüttung in Schachtöfen grofse Schwierigkeiten. Lungwitz hat daher das Schmelzen der Zinkerze unter so hohem Drucke (3 Atm.) empfohlen (vergl. auch DRP. 83571), dafs eine Verflüchtigung des erschmolzenen Regulus verhindert wird. In Ggw. von Metallen, welche sich mit Zink legieren, z. B. von Blei, also bei Erzen, die Blei und Zink enthalten, wird die Trennung des flüssigen metall. Zinks sehr erleichtert. Die Temperatur, bei welcher ZnO im Schachtofen durch Kohle zu Zn reduziert zu werden beginnt, liegt nach den Unterss. des Vf. bei 910°. Als ZnO mit Kohle im elektrischen Ofen bis 1150° erhitzt wurde, konnten Zinkstücke am Boden des Schmelztiegels gewonnen werden, die durch Kondensation der Zinkdämpfe entstanden waren. Beim Erhitzen von ZnO mit Kohle unter Druck wurden einige Male grofse Mengen eines Pulvers von kanariengelber Farbe erhalten; dasselbe enthielt mehr Zink, als im ZnO vorhanden ist. Diese Verb. ist wahrscheinlich dadurch entstanden, dafs das erhitzte ZnO teilweise O verliert, und dafs das neue Oxyd beständig wird, sobald es bei Abwesenheit von O abgekühlt wird. In dem beschriebenen Ofen läfst sich schliefslich Zinkstaub des Handels mit 8—10 % ZnO-Gehalt in Zinkstücke umwandeln, indem man Kohle zusetzt und unter Druck erhitzt. (J. Soc. Chem. Ind. **18.** 987—89. 30/11. 1899.) Proskauer.

W. Herz, *Über Gleichgewichtserscheinungen zwischen Mangansalzen und Ammoniak.* Die Umsetzungen zwischen Manganohydroxyd und Ammonsalzen folgten, wie Vf. vor kurzem (Z. anorg. Ch. **21.** 243—49; C. **99.** II. 603) beobachtete, dem Massenwirkungsgesetz nicht. Nach den Ausführungen Bodländer's hierzu, die vom Vf. mitgeteilt werden, scheint das auffallende Resultat zu dem Massenwirkungsgesetz in keinem unlösbaren Widerspruch zu stehen, wenn sich auch wegen der Unkenntnis der Dissociationsvorgänge ternärner Elektrolyte eine Übereinstimmung nicht bestimmt nachweisen läfst. Den von B. Roozeboom erhobenen Einwand — Vf. zog bei seinen Rechnungen die Adsorption, die das kolloidale Manganohydroxyd auf die Salze ausübt, nicht in Betracht — hält dieser nicht für wesentlich. Vf. fand ferner durch direkte Verss. seine Annahme, dafs die von Lovén bei der Rk. zwischen Magnesiumsalzen und NH_3 beobachtete Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes durch die bei diesen Verss. angewendeten geringen Konzentrationen zu erklären sei, bestätigt. Zum Schlufs berechnet Vf. die Löslichkeit des Manganohydroxyds in W., für die er den Wert $0{,}6 \cdot 10^{-4}$ findet, der mit dem von Bodländer auf Grund ganz anderer Erwägungen gefundenen Wert $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ in der Gröfsenordnung gut übereinstimmt. (Z. anorg. Ch. **22.** 279—84. 15/11. 1899. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) Düsterb.

Gregory Paul Baxter, *Einschlufs von Wasserstoff durch metallisches Kobalt und andere Metalle.* Über den Einschlufs von Wasserstoff durch metallisches Kobalt sind sehr widersprechende Angaben veröffentlicht, Vf. bestimmt daher die Menge von neuem, und zwar durch Wägung der Wassermenge, die bei der Verbrennung entsteht. Das reine Kobalt, das durch Reduktion des Bromids erhalten wurde, entwickelte im Vakuum bei 500° keine mefsbare Quantität Wasserstoff, und auch die Verbrennung lieferte keine bedeutenden Mengen W. Kobalt, das durch Reduktion des Oxyds dargestellt war, enthielt je nach der Reinheit und Darstellungsweise verschiedene Mengen. Bei 400—500° durch Wasserstoff reduziert, enthielt es das 19- bis 21-fache Vol. Wasserstoff. Die früher aufgestellte Hypothese, dafs bei dem aus dem Bromid reduzierten Kobalt die Ggw. von Bromnatrium den Wasserstoffeinschlufs verhindere, wird durch Verss. widerlegt. Fällt man Kobaltoxyd bei Ggw. von viel Chlornatrium u. reduziert es, so entsteht ein Metall, das sich an der Luft freiwillig oxydiert und das 48-fache Vol. Wasserstoff einschliefst. Es zeigt sich auch, dafs die eingeschlossene Wasserstoffmenge wächst, wenn das Metall lange bei gewöhn-

licher Temperatur mit Wasserstoff in Berührung bleibt. Das Vol. des eingeschlossenen Gases hängt von der Oberfläche ab, letztere wiederum von der Reinheit des Metalls und der Temperatur der Reduktion.

Nickel zeigt ein Verhalten, das dem des Kobalts analog ist. Reines Kupfer schliefst nur sehr wenig Wasserstoff ein, ebenso Silber. Ein Vergleich der vier Metalle zeigt, dafs die Gröfse des Einschlusses vom F. abhängt, weil das Metall umsomehr Sinterung und dementsprechend Verminderung der Oberfläche zeigt, je näher die Reduktionstemperatur dem F. liegt. (Amer. Chem. J. **22**. 351—64. November [15/6.] 1899. Cambridge. Mass.) Posner.

Jouniaux, *Über die Einwirkung trockener Salzsäure auf Silber und die umgekehrte Reaktion.* Vf. hat den Einflufs der Temperatur auf diese beiden Rkk. in der Weise studiert, dafs einerseits geschmolzenes AgCl und H, andererseits reines Ag und HCl in geschlossenen Röhren auf bestimmte Temperaturen erhitzt und die Volumina der entstandenen HCl bestimmt wurden. Bei der Einw. von H auf AgCl ergaben sich folgende Resultate: 1. Beim Erhitzen von AgCl mit einer begrenzten Menge H wächst die Menge der entstandenen HCl mit der Zeitdauer des Erhitzens. Es bildet sich ein bestimmter, von der Versuchstemperatur abhängiger Grenzzustand. Die zur Erreichung dieses Grenzzustandes nötige Zeit ist um so länger, je niedriger die Temperatur ist: bei 250° sind mehrere Monate, bei 600° nur 1 Stunde nötig. 2. Die reduzierende Einw. des H auf AgCl beginnt bei 200°, ist bei 250° noch sehr gering. Die Menge der entstandenen HCl steigt bei 350° auf 75,88, bei 440° auf 88,88, bei 490° auf 90,80, bei 530° auf 92,15 und bei 600° auf 92,80 % der in der Röhre befindlichen Gase.

Die Einw. von HCl auf Ag ist ebenfalls begrenzt. Sie beginnt bei 400°. Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, findet man, dafs bei 490°: 94,10, bei 530°: 92,95 und bei 600°: 92,80 % HCl in der Röhre enthalten sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 883—86. [27/11*. 1899.] Lille. Chem. Institut.) Hesse.

Alb. Colson, *Gegenseitiger Ersatz der Metalle.* Mischt man *reduziertes Silber* und Kalomel in den durch die Gleichung:

$$Hg_2Cl_2 + 2Ag = 2AgCl + Hg_2$$

angegebenen Mengenverhältnissen evakuiert das Gefäfs bis $^1/_{100}$ mm und erhitzt im Ölbad, so beginnt bei 170° eine Rk., welche bei 260° sehr deutlich wird. Das Hg kondensiert sich in Tröpfchen in der Röhre. Aber auch der Kalomel verflüchtigt sich zum Teil. — Vf. beschreibt noch die anders verlaufenden Rkk. mit Zinnober und Silber, mit Cadmiumsulfid und Cu, mit Kadmiumoxyd und Cu, und folgert aus diesen Verss., dafs bei Anwendung eines starken Vakuums und bei Entfernung der störenden Einw. des Sauerstoffs und der anderen von festen Körpern eingeschlossenen Gase der direkte Ersatz des Ag durch Hg in bestimmten Fällen eine umkehrbare Rk. ist, welche durch die Tension der Metalldämpfe begrenzt ist, wie eine heterogene Dissociation durch Gastension begrenzt ist. — *Kadmiumsulfid* und *-oxyd* werden unterhalb 600° dissociiert. Bei dieser Dissociation verflüchtigt sich das Cd und bildet einen Metallspiegel, welcher im durchscheinenden Licht violettblau gefärbt ist. (C. r. d. Acad. des sciences **129**. 825—27. [20/11*. 1899.]) Hesse.

F. Kehrmann, *Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. VIII. Abhandlung. Über Arsenduodeciwolframsäure, Arsenluteowolframsäure und ihre Spaltungsprodukte.* Nach gemeinsam mit **E. Rüttimann** ausgeführten Versuchen. Die nähere Unters. des Ammonsalzes der Arsenduodeciwolframs. (Z. anorg. Ch. **7**. 420; C. **95**. I. 199) hat ergeben, dafs die Arsenduodeciwolframate existenzfähig und abgesehen von der geringen Beständigkeit, namentlich der freien S., den Phosphor-

duodeciwolframaten in jeder Beziehung gleichen. Ferner ist durch das erneute Studium der Luteowolframate die Formel $3R_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18WO_3 + aq.$ mit aller Sicherheit festgestellt und nachgewiesen worden, dafs die Spaltung dieser Salzreihe durch Alkalicarbonate genau ebenso verläuft, wie die früher studierte Zers. der Phosphorluteowolframate und Phosphorluteomolybdate.

Experimenteller Teil: Über Arsenduodeciwolframs. Zur Darst. des Ammonsalzes, $3(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 24WO_3 + 12H_2O$, versetzt man eine konz., wss. Lsg. von 8 Mol. $Na_2WO_4 + aq.$ mit 1 Mol. H_3AsO_4, fügt zum Gemisch tropfenweise verd. HCl bis zur stark sauren Rk. hinzu, giebt darauf in die abgekühlte Fl. ziemlich viel reines, festes NH_4Cl und erhitzt unter Umschütteln langsam zum Sieden. Das sich hierbei abscheidende Salz wird zuerst mit salzsaurer Chlorammonlsg., dann mit W. gewaschen. Blendend weifses, schweres, mikrokrystallinisches Pulver, gleicht der analogen Phosphorverb., ist jedoch in W. leichter l. als diese. Die Darst. der freien S., sowie des Ba-, K- und Na-Salzes gelang bisher nicht. — Spaltung der Arsenduodeciwolframs. durch Ammoncarbonat. 20 g Duodecisalz wurden in 100 ccm W. suspendiert, zum gelinden Sieden erhitzt und tropfenweise eine 5 %ig. Ammoncarbonatlsg. hinzugefügt, bis der Nd. bis auf einen kleinen Rest gel. war. Hierauf wurden 5 g $BaCl_2$ hinzugefügt und die Fl. filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Ba-Salz der neuen Reihe $7BaO \cdot As_2O_5 \cdot 22WO_3 + 54H_2O$ in Form grofser, aus kleinen, glänzend weifsen Oktaedern zus. Doppelpyramiden ab. Durch doppelte Umsetzung des Ba-Salzes mit Sulfaten liefs sich noch eine Anzahl Salze dieser Reihe erhalten. Sie sind in jeder Beziehung ähnlich und vielfach isomorph mit den früher beschriebenen, analogen Phosphorverbb. $7R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq.$ Auch gegenüber Mineralss. scheinen sich die Salze der 22. Reihe genau ebenso, wie die analogen Phosphorverbb. zu verhalten, doch zers. sich die entstehenden Salze $3R_2O \cdot As_2O_5 \cdot 21WO_3$ beim Umkrystallisieren so leicht, dafs eine nähere Unters. unmöglich war.

Über Arsenluteowolframs. Die Ergebnisse der zweiten Bearbeitung der Phosphorluteowolframate (Z. anorg. Ch. **4**. 138—44; C. **93**. II. 23) liefsen eine erneute Unters. der Arsenluteowolframs., für die bis jetzt die Formel $3H_2O \cdot As_2O_5 \cdot 16WO_3 + aq.$ galt, wünschenswert erscheinen. Die zu den Verss. benutzte Arsenwolframs. wurde wie die entsprechende Phosphorverb. dargestellt. Die Analyse der freien S., aus sechsseitigen Täfelchen bestehende, citronengelbe, in W. sll. Krystallkrusten, führte zu der Formel $3H_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18WO_3 + aq.$, die des Ammonsalzes, dicke, trikline, citronengelbe, prismatische, in W. sll. Krystalle, zu der Formel $3(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18WO_3 + 14H_2O$, und die des Kaliumsalzes zu der Formel $3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18WO_3 + 14H_2O$. — Spaltung der Arsenluteowolframate durch die Carbonate der Alkalien. Die Spaltung des Ammonsalzes durch Ammoncarbonat und die des Kaliumsalzes durch $KHCO_3$ wurde in folgender Weise ausgeführt. Ungefähr 30 g der reinen Salze wurden in wenig k. W. gel. u. tropfenweise eine konz., wss. Ammoncarbonat, bezw. $KHCO_3$-Lsg. hinzugefügt, bis die gelbe Fl. nahezu entfärbt war. Zugleich schieden sich die neuen Salze krystallinisch ab, sie wurden abgesaugt, mit kleinen Mengen eiskaltem W. gewaschen und einmal aus h. W. umkrystallisiert. Die Spaltung verläuft nach folgender Gleichung:

$$3R_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18WO_3 + 3R_2O = 5R_2O \cdot As_2O_5 \cdot 17WO_3 + R_2WO_4.$$

Das Ammonsalz, $5(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 17WO_3 + 8H_2O$, stellt dicke, glänzend weifse, halbdurchsichtige Krystalle, das Kaliumsalz, $5K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 17WO_3 + 22H_2O$, atlasglänzende, schneeweifse, in k. W. kl. Blättchen dar. (Z. anorg. Ch. **22**. 285—96. 15/11. 1899. [August] Genf. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

M. Delépine und **L. A. Hallopeau.** *Über die Oxydationswärme des Wolframs.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 945—48. 20/11. 1899. — C. **99**. II. 989.) HESSE.

A. Stavenhagen, *Zur Kenntnis des Wolframs. II. Mitteilung. Herstellung von Wolfram unter Anwendung flüssiger Luft.* Erhöht man bei der Darst. des Wolframs aus Wolframs. und Aluminium (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1513; C. **99**. II. 88) die Reaktionstemperatur dadurch, daſs man ein mit $^1/_8$ Vol. flüssiger Luft angerührtes Gemenge der Ingredienzien zur Entzündung bringt, so entsteht ein sehr gut durchgeschm. Regulus, der nur wenig Al enthält. — Nach den Angaben von Hallopeau (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 755; C. **99**. I. 16) durch Elektrolyse von auf 1000° erhitztem Lithiumparawolframat Wolframmetall herzustellen, gelang dem Vf. nicht; er erhielt bei derartigen Verss. mit 6% Pt verunreinigtes Metall, bezw. die *Lithium-Wolframbronze*, welche schon von Scheibler (J. pr. Chem. [1] **83**. 295) und v. Knorre (J. pr. Chem. [2] **27**. 70) beschrieben wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3064—65. 27/11. [6/11.] 1899. Anorgan. Lab. d. kgl. Techn. Hochschule. Berlin.)

Stelzner.

A. Stavenhagen, *Herstellung von Molybdän und Uran mit Hilfe flüssiger Luft.* Das Verf. war das gleiche, wie bei der Darst. des Wolframs (vgl. das voranstehende Referat); beim Uran erhält man sehr gute Ausbenten, beim Molybdän dagegen, wegen der Flüchtigkeit der Molybdäns., nicht besonders günstige. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3065. 27/11. [6/11.] 1899. Anorgan. Lab. d. kgl. Techn. Hochschule. Berlin.)

Stelzner.

Organische Chemie.

Marcel Delépine, *Über das Methylensulfat oder Schwefelsäuremethylal.* Setzt man trockenes Trioxymethylen in kleinen Portionen zu rauch. H_2SO_4 mit 50% SO_3, bis die S. nicht mehr raucht, so entsteht nach der Gleichung:

$$^1/_3(CH_2O)_3 + H_2S_2O_7 = CH_2SO_4 + H_2SO_4$$

das *Methylensulfat* oder *Schwefelsäuremethylal*, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}SO_2$, weiſses, geruchloses Pulver, F. ca. 155°, fast unl. in W., A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in sd. Paraldehyd, l. in Aceton. Beim Erhitzen auf den F. entwickelt das Prod. Ströme von SO_2, dann CO u. SO_2, zurückbleibt braungefärbte H_2SO_4. Beim Erhitzen im Rohr auf 200° entwickelt sich CO, CO_2 u. SO_2, und die stark gefärbte H_2SO_4 enthält eine humusartige Substanz von der Zus. $(C_6H_6O)_n$. Die B. dieser Verb. wird durch die Formel:

$$6SO_4CH_2 = \frac{1}{n}(C_6H_6O)_n + 3SO_2 + 3H_2SO_4 + CO_2$$

erklärt. Erhitzt man Methylensulfat mit W. auf 60—70°, so findet die Rk.:

$$SO_4CH_2 + nH_2O = H_2SO_4\ (gel.) + CH_2O\ (gel.) + (n-1)H_2O \cdots\cdots +18{,}6\ Cal.$$

statt. Beim Erhitzen mit AA. auf 60—70° entstehen das Formal und der Schwefelsäureester des betreffenden Alkohols:

$$2R{\cdot}OH + SO_4CH_2 = CH_2(OR)_2 + H_2SO_4,$$
$$3R{\cdot}OH + SO_4CH_2 = CH_2(OR)_2 + SO_4RH + H_2O.$$

Diese Rkk. wurden mit verschiedenen AA. ausgeführt u. unter anderem das *Dibenzylformal*, $CH_2(O{\cdot}C_7H_7)_2$, u. die *Benzylschwefelsäure*, $C_7H_7{\cdot}O{\cdot}SO_3H$, dargestellt, deren Ba-, K- und Cu-Salz krystallisieren. Die unter Zusatz von etwas Campher ermittelte Verbrennungswärme betrug im Mittel für 1 g 1286,5 cal. und für 1 Mol. 141,5 Cal. Bildungswärme:

$$S + O_4 + C + H_2 = SO_4CH_2 \cdots\cdots\cdots +162{,}9\ Cal.$$

Bildungsgleichung:

$$SO_3\ (fest) + \frac{1}{n}(CH_2O)_n = CO_4CH_2\ (fest) \cdots\cdots +18{,}7\ Cal.$$

Die homologen Aldehyde ergeben mit H_2SO_4 andere Verbb., über welche später berichtet werden soll. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 831—33. [20/11.* 1899.].) HESSE.

Jacques Cavalier, *Untersuchungen über die Phosphorsäureester.* Der gröfste Teil der in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Unterss. ist bereits an anderen Orten (C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris) mitgeteilt worden. Über diese Mitteilungen sind mehrere Referate gebracht worden (vergleiche C. **95**. II. 360. 863; **96**. II. 409; **97**. I. 406; **98**. I. 1094. 1263; II. 82. 413. 505; **99**. I. 20. 162). Nachzutragen sind folgende früher nicht angegebenen Daten: Salze der *Monomethylphosphorsäure*, $PO_4(CH_3)H_2$: Ba-Salze, $PO_4(CH_3)Ba + H_2O$, und $[PO_4(CH_3)H]_2Ba + H_2O$. — *Trimethylphosphat*, $PO_4(CH_3)_3$, D^0. 1,2365, Kp_{100}. 125°, Kp_{240}. 150°, Kp_{372}. 165°, Kp_{571}. 180°. — Salze der *Monoäthylphosphorsäure*: Ammoniumsalz, $PO_4(C_2H_5)H \cdot NH_4$, kleine zerfliefsliche, blätterige Krystalle. — Na-Salz, $PO_4(C_2H_5)NaH$, kleine, farblose, zerfliefsliche Krystalle. — K-Salz, $PO_4(C_2H_5)KH$, feste, krystallinische, zerfliefsliche M. — Ca-Salz, $[PO_4(C_2H_5)H]_2Ca$, kleine, wasserfreie Krystalle. — Ba-Salz, $[PO_4(C_2H_5)H]_2Ba + H_2O$, weifse Blättchen, etwas leichter l. als das Ba-Salz der Monomethylphosphors. — Sr-Salz, $[PO_4(C_2H_5)H]_2Sr$, weifse Blättchen, krystallisieren ohne Krystallw., während das Sr-Salz der entsprechenden Methylverb. 1 Mol. H_2O enthält. — *Triäthylphosphat*, $PO_4(C_2H_5)_3$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp_{25}. 103°, Kp_{50}. 123°, Kp_{111}. 146°, Kp_{188}. 161°, Kp_{445}. 190°, Kp_{775}. 211,5°, D^0. 1,0929, $D^{12,5}$. 1,0785, D^{55}. 1,0214, D^{85}. 1,0044.

Salze der *Monoallylphosphorsäure*, $PO_4(C_3H_5)H_2$: Ammoniumsalz, $PO_4(C_3H_5)(NH_4)_2$, zerfliefsliche Krystalle, F. 75°. — Na-Salz, $PO_4(C_3H_5)Na_2$, feste, kryst., zerfliefsliche M. — K-Salz konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. — Ca-Salz, $PO_4(C_3H_5)Ca + H_2O$, verliert bei 100° das Krystallw. nicht. — Ba-Salz, $PO_4(C_3H_5)Ba$. 100 g W. lösen bei 15° 12,0 g, bei 23° 10,4, bei 37° 7,3, bei 54° 5,0, bei 65° 3,6, bei 72° 2,9 und bei 79° 2,1 g des wasserfreien Salzes. Unter bestimmten Bedingungen konnte ein Hydrat dieses Salzes: $PO_4(C_3H_5)Ba + 5H_2O$, erhalten werden, verliert über 30° sein Krystallw. — Sr-Salz, kleine Krystalle, l. in einem grofsen Überschufs von W. — Zink-, Mangan- und Kupfersalze werden in konz. Lsg. als swl. Ndd. erhalten, aus verd. Lsgg. krystallisieren sie langsam und schön aus. — Pb-Salz, swl. in W. — Ag-Salz, $PO_4(C_3H_5)Ag_2$, weifse, glänzende Krystalle. — Saure Monoallylphosphate: K-Salz, $PO_4(C_3H_5)KH$, zerfliefsliche Krystalle. — Na-Salz, $PO_4(C_3H_5)NaH$, wasserfreie, zerfliefsliche, kryst. M. — Ammoniumsalz, $PO_4(C_3H_5)H \cdot NH_4$, Krystallblättchen, F. 93°. — Ba-Salz, $[PO_4(C_3H_5)H]_2Ba + H_2O$, kleine, glänzende Krystalle, leichter l. als das neutrale Salz.

Diallylphosphorsäure reagiert sauer gegen Phenolphtaleïn und Methylorange. — Na-Salz, glasartige Masse. — K-Salze, zerfliefslich, krystallinisch. — Ba-Salz, $[PO_4(C_3H_5)_2]_2Ba$, kleine, ll. Nadeln. — Ag-Salz, $PO_4(C_3H_5)_2Ag$, F. 79°, ll. in W., fast unl. in absol. A. und Ä. — Pb-Salz, $[PO_4(C_3H_5)_2]_2Pb$, kleine, weifse Nadeln, F. 151°. 100 g lösen bei 20° 5 g, bei 80° ca. 20 g des Salzes.

Triallylphosphat, $PO_4(C_3H_5)_3$, farblose, wenig angenehm riechende Fl., Kp_{20}. 142°, Kp_{44}. 157°, addiert 6 Atome Br unter B. des *Triallylphosphathexabromids*, $PO_4(C_3H_5)_3Br_6$, orangegelbe, angenehm riechende Fl., welche beim Abkühlen mit fester CO_2 zu einer glasigen M. erstarrt, nicht unzers. destillierbar.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit behandelt die Zers. des Phorphorsäureesters durch Behandeln mit W., SS. u. Basen. Über diese Verss. ist in den früheren Arbeiten (vergl. l. c.) berichtet. In der vorliegenden Arbeit sind die Resultate noch graphisch durch Kurven etc. dargelegt. (Ann. Chim. Phys. [7] **18**. 449—507. [Dezember 1899.].) HESSE.

A. Wohl und C. Neuberg, *Über saure Ester der Borsäure.* Die Einw. von BCl_3 auf AA., sowie die Umsetzung von Boraten mit Alkylhaloiden hat bisher immer

nur normale Borsäureester ergeben; von sauren Estern war nur die Mannitbors. bekannt. Zu einem Analogon der letzteren hofften die Vff. durch Erwärmen von Bors. oder deren Anhydrid mit *Glycerin* zu kommen, die auf Zusatz von W. ausfallenden Krystalle enthielten jedoch nur sehr wenig organisch gebundene Bors., es scheint mithin, daſs aus Bors. und Glycerin (aus welchen Ingredienzien die Vff. unter anderen Bedingungen Acroleïn dargestellt haben; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1352; C. **99**. I. 1272) ein Gemenge der verschiedenen möglichen Ester hervorgeht, welche sich gegenseitig an der Krystallisation hindern und von W. verseift werden. — Unter Benutzung anderer Glycerinderivate gelang jedoch die Darst. der gesuchten Ester: Das *Diäthylacetal des Glycerinaldehyds*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (Wohl; Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1799; C. **98**. II. 419) wird durch Kochen des Oxychlorpropionacetals, $HO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH(OC_2H_5)_2$, mit wss. K_2CO_3-Lsg. gewonnen. Letzteres Acetal entsteht durch Anlagerung von HClO, d. h. Bors. + Chlorkalk in wss. Lsg., an das Acroleïnacetal, $CH_2 : CH \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Bei dem Versuch, das Glycerinaldehyacetal direkt aus der noch borsauren Kalk enthaltenden Fl. durch Kochen mit Pottasche darzustellen, lieſs sich durch Ausäthern das *K-Salz des Borsäuredioxypropionacetalesters*, $KO \cdot B[O \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$ gewinnen; Krystallm. aus W., F. oberhalb 320°; wl. in absol. Ä., Amylalkohol; zll. in W., Methyl- und Äthyl.-A.; unl. in $CHCl_3$, CS_2, Lg.; Essigester, aromat. KW-stoffen; die wss. Lsg. wird von Schwermetallen gefällt, dagegen (im Gegensatz zur Bors.) nicht durch Erdalkalien und Mg-Salze. — In dem K-Salz wurden K und B nach dem titrimetrischen Verf. von Copaux (C. r. d. l'Acad. des sciences. **127**. 756; C. **98**. II. 1243) bestimmt. — Ein ähnliches Salz lieſs sich aus dem *β-Bromhydrin*, $HO \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot OH$, gewinnen; letzteres entstand in recht geringer Menge aus Allylalkohol aus $Ca(OBr)_2$ + Bors. in wss. Lsg.; Krystalle aus W., die unscharf bei 227—230° schm.; durch Kochen des Bromhydrins mit K_2CO_3, Bors. und W. wurde das ebenfalls in Ä. l. *K-Salz*, $KO \cdot B[O \cdot CH(CH_2 \cdot OH)_2]_2$ erhalten; auch aus dem *β-Bromhydrin-α-äthyläther*, $HO \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$, bildeten sich kleine Quantitäten eines analogen K-Salzes. Dagegen wurde auch nicht eine Spur eines ätherlöslichen, borhaltigen K-Salzes erzielt, als Bromallyl, Benzylchlorid, α-Chlorhydrin, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot Cl$, sowie Isopropylchlorid oder -bromid in gleicher Weise in Rk. gebracht wurden. Da die B. saurer Borsäureester des Glycerins mithin nur bei β-Halogenderivaten des letzteren eintritt, so gewinnt die weiter oben benutzte Formel des Oxychlorpropionacetals an Wahrscheinlichkeit. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3488—92. 11/12. [27/11.] 1899. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

H. Palomaa, *Zur Darstellung des Äthyldichloramins.* Das Verf. von Tcherniak (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 146) zur Darst. des *Äthyldichloramins*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NCl_2$, läſst sich dadurch verbessern, daſs man auf trocknen Chlorkalk eine konz. wss. Lsg. von salzsaurem Äthylamin einwirken läſst. Das in einer Ausbeute von 105 g aus 100 g Äthylaminchlorhydrat erhaltene Prod. sd. ohne weitere Reinigung bei bei 85—90° und lieſs sich unzers. unter einer kleinen Schicht W. im diffusen Tageslicht aufbewahren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3343—44. 11/12. [27/11.] 1899. Chem. Lab. d. Univ. Helsingfors.) Stelzner.

L. Lewin, *Über eine Reaktion des Acroleïns und einiger anderer Aldehyde.* Mischt man *Piperidin* (weniger gut *Dimethylamin*) mit einer Lsg. von *Nitroprussidnatrium*, so erhält man ein empfindliches Reagens auf manche Aldehyde. In der Lsg. wird durch *Acroleïn* bis zur Verdünnung 1 : 3000 eine enzianblaue Färbung hervorgerufen, welche durch NH_3 in violett, durch NaOH in rosaviolett, dann rostfarbig, durch Eg. in blaugrün, durch Mineralss. in rostbraun (auf Zusatz von W. wieder blau) und durch H_2O_2 in schmutzigbraun umgewandelt wird. Durch das neue Reagens ist der *Acetaldehyd* bis über die Verdünnung von 1 : 12000 hinaus

nachzuweisen; bei *Paraldehyd* und *Propionaldehyd* liegt die Grenze bei 1:1000; *Zimmtaldehyd* erzeugt in alkoh. Lsg. eine grüne, allmählich in ein schmutziges Blau übergehende Färbung. Die in letzterem Fall nur wenig empfindliche Rk. trat bei folgenden Aldehyden überhaupt nicht auf: Formaldehyd, Trichloracetaldehyd, Isobutyraldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Phenylacetaldehyd, Önanthol und Furfurol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3388—89. 11/12. [27/11.] 1899. Berlin.) STELZNER.

Hans Stobbe, *Über Kondensation cyklischer Ketone mit Bernsteinsäureester.* Wie der Vf. gezeigt hat (LIEBIG's Ann. **308**. 71. 79; C. **99**. II. 611), lassen sich aliphatische und aromatische Ketone leicht mit Bernsteinsäureester kondensieren, wobei γ-disubstituierte Itakonss., $R_2C:C(COOH)\cdot CH_2\cdot COOH$, und γ-Alkylenbrenzweinss., $R\cdot CH:CR\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot COOH$, erhalten wurden. Diese Rk., welche jetzt auf cyklische Ketone übertragen werden soll, lieferte, als alkoholfreies Na-Äthylat mehrere Wochen auf eine anfangs stark gekühlte äth. Lsg. von *Cyklopentanon* und *Bernsteinsäureester* eingewirkt hatte, neben Succinylobernsteinsäureester und indifferenten Substanzen zwei SS., welche durch die Ba-Salze getrennt wurden. Die *Säure* $C_{14}H_{18}O_4$ aus dem wl. Salz krystallisiert aus W. und schm. bei 135°, die *Säure* $C_9H_{12}O_4$ aus dem leichter l. Salz krystallisiert aus Bzl., W. oder Ä. und schm. bei 205—209° unter lebhafter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3354—56. 11/12. [25/11.] 1899. I. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.) STELZNER.

H. Erdmann, *Über Äpfelsäure aus Hippophaë rhamnoides.* Die goldgelben saftreichen Beeren des an der Nordseeküste weit verbreiteten Sanddorns (Hippophaë rhamnoides) erwiesen sich als eine sehr ergiebige Quelle für die Gewinnung natürlicher, mit der Vogelbeerenäpfels. identischer *Äpfelsäure*, deren Ca-Salz sich aus der siedend h. wss. Lsg. mit 1½ Mol. H_2O abschied. — Der Saft der genannten Beeren enthält, neben einem fetten Öl und einem orangegelben Farbstoff, noch eine bei ca. 150° schm. S., deren Ca-Salz in W. ll. ist, sowie reichliche Mengen *Mannit.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3351—54. 11/12. [24/11.] 1899. Unterrichts-Lab. f. angew. Chemie. Halle a. S.) STELZNER.

Roland Scholl, *Konstitution und synthetische Verwendung des Knallquecksilbers. I. Mitteilung: Die direkte Aldoximierung des Benzols.* In der Einleitung giebt der Vf. einen Überblick über die Geschichte der Knalls.; für die Formel C:NOH, dieser S., welche von SCHOLL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3506; C. **91**. I. 137) zuerst aufgestellt u. später besonders von NEF (LIEBIG's Ann. **280**. 303; C. **94**. II 731) eingehend begründet worden ist, bringt die vorliegende Arbeit einen neuen u. äufserst einfachen Beweis: Es ist gelungen, Benzolkohlenwasserstoffe, Phenole u. deren Äther durch gleichzeitige Einw. von Knallquecksilber und $AlCl_3$ in Aldoxime überzuführen:

$$C_6H_6 + C:N\cdot OH = C_6H_5\cdot CH:N\cdot OH.$$

Für die erfolgreiche Durchführung der Rk. in dieser Richtung ist es nötig, dafs man das Knallquecksilber in dem KW-stoff suspendiert und dann das $AlCl_3$ einträgt; ferner darf man nicht wasserfreies $AlCl_3$ anwenden, sondern mufs eine Mischung von $AlCl_3$, $AlCl_3 + 6H_2O$ und $Al(OH)_3$ nehmen. Man erhält z. B. aus Bzl. das *Benzaldoxim,* alsdann in der β-oder Synform; als Nebenprodd. bilden sich Benzonitril, Benzaldehyd und Benzamid. Der Aldehyd entsteht als Spaltungsprod. des Oxims, das Benzamid infolge der BECKMANN'schen Umlagerung des Synaldoxims oder durch partielle Verseifung des Benzonitrils. — Wendet man bei obiger Synthese wasserfreies $AlCl_3$ an, und trägt das Knallquecksilber vorsichtig in die Suspension des $AlCl_3$ in Bzl. ein, so erhält man sehr reichliche Mengen Benzonitril; die Rk., welche in dieser Ausführung ein bequemes Verf. zur *Darst. aromatischer Nitrile* bedeutet, verläuft wahrscheinlich so, dafs als Zwischenprod. Chlorcyan auftritt, welches

dann im Sinne der FRIEDEL-CRAFT'schen Synthese auf das Bzl. einwirkt. — Die Aldoxim- und Nitrilsynthese vollzieht sich bei Benzolhomologen und Phenoläthern unter gleichzeitiger B. der o- und p-Isomeren; bei Benzolderivaten mit Hydroxylgruppen in m-Stellung wird die Rk. schon bei Abwesenheit von $AlCl_3$ durch HCl Gas hervorgerufen, als Zwischenprod. figuriert hier wahrscheinlich das Monochlorformaldoxim, Cl·CH:N·OH; die Ausbeuten waren beim Resorcin sehr gute, beim *Phloroglucin* quantitative.

Experimentelles. *Aldoximierung des Benzols.* Das Knallquecksilber wurde nach der „sehr empfehlenswerten" Vorschrift LOBRY de BRUYN's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1370) dargestellt, es wurde durch A. wasserfrei gemacht u. mit Bzl. angefeuchtet verwendet; als Verdünnungsmittel CS_2 oder Lg. zu nehmen, ist nicht möglich, da die $AlCl_3$-Doppelverbb. in diesen Solvenzien unl. sind, als klebrige MM. niederfallen u. einen Teil des Knallquecksilbers der Umsetzung entziehen. Die Temperatur mufs während des Verlaufs der Rk. sorgfältig kontrolliert und möglichst zwischen 43—45° gehalten werden; aufserdem ist durch ständiges Schütteln des Kolbens für gute Durchmischung des Inhalts zu sorgen. Es wurden verwendet: 100 g benzolfeuchtes Knallquecksilber, 150 g Bzl. und eine Mischung von 15 g 3 Stdn. auf ca. 130 erhitztem Al-Hydrat, 15 g $AlCl_3 + 6H_2O$ und 120 g frisch bereitetem, sublimiertem $AlCl_3$. Das Gemisch der drei letztgenannten Agenzien wurde unter Abhaltung der Luft fein zerrieben; will man es in einem verschlossenen Gefäfs aufbewahren, so mufs man öfters die sich entwickelnde Salzs. entweichen lassen. Das mit 700 g Eis + 50 ccm konz. Salzs. verriebene Rk.-Prod. wurde mehrmals mit viel Ä. durchgeschüttelt, die wss. Lsg. entfernt u. der Rest der Fl. vom Ä. befreit; dem zurückbleibenden braunen Liquidum wurde durch gesättigte NaCl-Lsg. das $HgCl_2$ entzogen; dann entnahm man der Bzl.-Lsg. das Aldoxim durch 25%ige KOH und den Aldehyd durch Bisulfit; das Benzonitril wurde abdestilliert und das zurückbleibende Benzamid durch Umkrystallisieren gereinigt. Letzteres entsteht unter den obigen Versuchsbedingungen nur in geringer Menge, bildet sich jedoch sehr reichlich, wenn man in dem beschriebenen Gemisch der Al-Verbb. das wasserhaltige Chlorid stark vermehrt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3492—3501. 11/12. [30/11.] 1899. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule, Karlsruhe.)

STELZNER.

Karl Neuberg, *Über die Reinigung der Osazone und zur Bestimmung ihrer optischen Drehungsrichtung.* Im Gegensatz zu ihrer meist geringen Löslichkeit in anderen Solvenzien werden die *Osazone* von *Pyridin* durchgängig leicht aufgenommen, und zwar löst 1 g Pyridin, gleichgültig ob ein substituiertes oder nicht substituiertes Osazon der verschiedensten Kohlehydrate vorliegt, in der Kälte etwa 0,25, in der Siedehitze etwa 0,6 g Osazon. Da schon ein geringer Pyridinzusatz die Löslichkeit der Osazone in den üblichen Mitteln stark erhöht, so ist es häufig ratsam, aus z. B. einer wss. Pyridinlsg. umzukrystallisieren oder andererseits die gesättigte Pyridinlsg. mit einem indifferenten Solvens zu vermischen. — Da die in ziemlicher Konzentration erhältlichen Pyridinlsgg. die Osazone chemisch nicht verändern, von guter Durchsichtigkeit sind u. niemals die Erscheinung der Multirotation zeigen, eignen sie sich vortrefflich zur Beobachtung der optischen Eigenschaften der Osazone; noch besser ist es jedoch, für diesen Zweck ein Gemisch von 4 ccm Pyridin + 6 ccm A. anzuwenden, da in diesem der Drehungswinkel gröfser zu sein pflegt, als in reinem Pyridin. Die folgenden Zahlen wurden an Lsgg. von 0,2 g Substanz in 10 ccm des Gemisches ermittelt: *l-Arabinosephenylosazon*, $\alpha_D = +1° 10'$. — *l-Arabinose-p-bromphenylosazon*, $C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$, wird am besten durch Erwärmen wss. Lsgg. des *l*-Arabinosephenylhydrazons oder -oxims mit essigsaurem p-Bromphenylhydrazin bereitet; hellgelbe Nadeln aus verd. A., die bei 185° sintern u. bei 196—200° schm.; $\alpha_D = +0° 28'$; die in unreinem Zustande perlmutterartig glänzende Flitter bildende Substanz scheidet sich aus verd. Pyridin häufig in sechseckigen Plättchen ab. — *Xylosephenylosazon*,

$\alpha_D = -0^\circ 15'$. — *Xylose-p-bromphenylosazon*, $C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$. Verfilzte, gelbe Nädelchen aus verd. A.; F. 208°; wl. in $CHCl_3$, k. W.; fast unl. in Ä.; $\alpha_D = \pm 0^\circ$. — *Rhamnosephenylosazon*, $\alpha_D = +1^\circ 24'$. — *d-Glucosephenylosazon*, $\alpha_D = -1^\circ 30'$. — *d-Glucose-p-bromphenylosazon*, $C_{18}H_{20}O_4N_4Br_2$, F. 222°; $\alpha_D = -0^\circ 31'$. — *d-Galaktosephenylosazon*, $\alpha_D = +0^\circ 48'$. — *Sorbinosephenylosazon*, $\alpha_D = -0^\circ 15'$. — *Maltosephenylosazon*, $\alpha_D = +1^\circ 30'$. — *Laktobiosephenylosazon* war inaktiv. — Bezüglich der mitgeteilten Werte ist darauf hinzuweisen, dafs nicht nur der Betrag, sondern auch die Richtung der Drehung in dem angewendeten Mittel häufig eine andere ist, wie in A. oder Eg. — Aus nicht zu kontrollierenden Ursachen zeigte die vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2395; C. **99**. II. 767) aus *Glucuronsäure* und *p-Bromphenylhydrazin* dargestellte Verb. den ungewöhnlich hohen Wert $-7^\circ 25'$ für $[\alpha]_D$, d. h. $\alpha_D^{20} = -369^\circ$; 0,2 g reiner Glucurons. riefen dagegen in 10 ccm Pyridin nur eine Linksdrehung von $-1^\circ 22'$ hervor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3384—88. 11/12. [16/12.] 1899. Chem. Lab. d. patholog. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Leopold Jesser, *Bestimmung der Inversionsfähigkeit der Rohzucker*. Es ist bebekannt, dafs reine wss. alkal. oder neutrale Rohzuckerlsgg. beim Kochen eine Zers. erleiden. Zur Ermittelung der Gröfse derselben wurde vom Vf. eine Methode vorgeschlagen, die im wesentlichen auf der Eigenschaft des Invertzuckers beruht, beim Kochen mit Alkalien und folgendem Autkochen mit überschüssiger S., SS. von konstanter Acidität zu bilden (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **23**. 275; C. **94**. II. 128). Die nach dieser Methode ermittelte Zuckerzerstörung unter sonst gleichen Bedingungen ist in alkal. Lsgg. bedeutend gröfser, als in neutralen. Jedoch lassen sich diese Resultate nicht ohne weiteres auf Rohzucker übertragen. Vorerst ist anzunehmen, dafs dem org. Nichtzucker unter Umständen invertierende Wirkungen zukommen. Dann ist zu bedenken, dafs es unmöglich ist, aus der Gröfse der mit irgend einem Indikator ermittelten Alkaleszenz eines Prod. einen Schlufs auf dessen Alkaligehalt zu ziehen. Deshalb hat Vf. Bestimmungen der Inversionsfähigkeit bei einigen Rohzuckern ausgeführt. Diese Bestimmung geschah mittels einer Methode, welche von der bei Lagerzuckern angewandten etwas abwich. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **27**. 35). Es wurde zunächst die konstante Alkalität des Zuckers vor dem 2 Stdn. langen Kochen und nach dem Kochen bestimmt. Der Unterschied der auf 100 g Rohzucker reduzierten Alkalitäten giebt jene Kalk-, bezw. Alkalimenge an, welche von den SS. neutralisiert wurde, die aus dem Zucker beim Kochen entstanden sind und durch Kochen mit Alkali zerstörten Invertzucker gebildet haben. Der vom Vf. beschriebenen Methode zufolge kann die Menge des Invertzuckers berechnet werden und weiter auch diejenige der zerstörten Saccharose.

Wie aus einer die Untersuchungsresultate enthaltenden Tabelle hervorgeht, war die Gröfse der Zuckerzerstörung beim Kochen der Rohzuckerlsg. bei den einzelnen unters. Rohzuckern eine sehr verschiedene und stand in keinem Zusammenhange mit der Alkalität. Daraus folgt, dafs auch die Alkalität kein sicheres Zeichen der Güte eines Zuckers ist, was wohl damit zusammenhängt, dafs, wie auch andere Unterss. ergaben, Alkalität und Alkaligehalt der Zucker keineswegs synonyme Begriffe sind. — Die Zuckerzerstörung wich im allgemeinen bei den unters. Erstprodd., mit Ausnahme von einem Präparat, nicht wesentlich von der bei reiner Saccharose beobachteten ab, und in 2 Fällen lagen trotz deutlicher Phenolphtaleïn- und Lackmusalkalität thatsächlich Rohzucker vor, die sich unter den vorliegenden Umständen wie neutrale Zuckerlsgg. verhielten.

Bemerkenswert war das Verhalten der Nachprodd. Trotzdem die Proben rel. stark phenolphtaleïnalkal. waren, betrug die beim Kochen zerstörte Zuckermenge das Doppelte der bei Erstprodd. beobachteten Quantität. Die rel. hohe Inversionsfähigkeit der Nachprodd. sowohl als auch des oben erwähnten Erstprod., welches sich anders

verhalten hatte, als die anderen, mufs durch invertierende Körper hervorgerufen worden sein, die nicht zu den normalen bezw. in normalen Mengen vorkommenden Nichtzuckerstoffen gehören dürften, deren Entstehung im Fabriksbetrieb zu suchen ist. Diese Eigenschaft kann z. B. den Überhitzungsprodd. zugeschrieben werden. Eine Umrechnung der zerstörten Saccharose auf 100 Tle. Nichtzucker ist nicht zulässig. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **28**. 626—28.) PROSKAUER.

James Walker und **John K. Wood**, *Darstellung und Eigenschaften des festen Ammoniumcyanats* Die Vff. haben früher mitgeteilt (Proceedings Chem. Soc. **14**. 108; C. **98**. I. 1293), dafs festes Ammoniumcyanat durch Mischen kalter äther. Lsgg. von Ammoniak und Cyans. dargestellt werden kann. Dasselbe entsteht auch, wenn man Ammoniakgas und Cyansäuredampf bei gewöhnlicher Temperatur mischt, sobald die beiden Gase genügend mit indifferenten Gasen verdünnt sind.

Die Schnelligkeit der Umlagerung von festem Ammoniumcyanat in Harnstoff nimmt mit der Temperatur schnell zu und wächst auch bei Ggw. von Feuchtigkeit. Etwa 3% des Cyanats werden unter B. von Ammoniak zersetzt. Die Molekularwärme der Umbildung des festen Cyanats zu festem Harnstoff ist 49 Kal., die Bildungswärme des festen Cyanats 738 Kal. u. die Lösungswärme in W. —62,3 Kal. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Molekularwärme der Umbildung in wss. Lsg. zu 75 Kal. Ätylammoniumcyanat wird bei gewöhnlicher Temperatur schnell in Äthylharnstoff umgewandelt. Bei der Mischung äther. Lsgg. von Anilin und Cyansäure scheidet sich nicht Phenylammoniumcyanat, sondern Phenylharnstoff aus. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 209. 22/11. 1899.) POSNER.

P. Cazeneuve, *Über eine Synthese der Parabansäure*. 5 Tle. sd. Phenylcarbonat, Kp. 240—250°, werden allmählich mit 1 Tl. gepulvertem Oxamid versetzt und das Gemisch $^1/_2$ Stde. auf 240° erhitzt, die abgekühlte M. mit 500 ccm W. gekocht, die Lsg. abgekühlt u. filtriert. Die Lsg. enthält Phenol u. die nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CONH_2\\ |\\ CONH_2\end{matrix} + CO(OC_6H_5)_2 = \begin{matrix}CO\cdot NH\\ |\\ CO\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO + 2C_6H_5OH$$

entstandene *Parabansäure*. — Ag-Salz, $C_3O_3N_2Ag_2\cdot H_2O$, weifser Nd., welcher bei Zusatz von NH_3 gelatinös wird. — Ausbeute an Parabansäure: 5% des angewandten Oxamids. — Die Anwendung dieser Synthese auf die Homologen des Oxamids wird die Darst. der noch unbekannten Homologen der Parabansäure gestatten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 834—36. [20/11.* 1899.].) HESSE.

A. Hantzsch, *Zur Charakteristik von schwachen Säuren und von Pseudosäuren*. Vf. hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 575; C. **99**. I. 869) als *Pseudosäuren* solche indifferente oder kaum saure Stoffe bezeichnet, die nicht direkt salzbildend sind sondern durch Basen unter Atomverschiebung Salze echter SS. liefern. Die echten SS., die diesen Salzen entsprechen, sind nur in wenigen Fällen als sehr labile Verbb. (z. B. Isonitrokörper) bekannt, man mufs also auf ihre Eigenschaften aus den Salzen schliefsen. Wenn Wasserstoff- und Alkaliverb. einer Substanz in normaler Beziehung (besonders elektrochemisch) zu einander stehen, ist sie eine echte S., wenn nicht eine Pseudosäure. Für die experimentelle Begründung waren festzustellen: 1. Die Affinitätskonstanten schwacher u. sehr schwacher, konstitutiv unveränderlicher SS., dabei besonders auch der Einflufs der Temperatur. — 2. Der Grad der Hydrolyse von Alkali- u. Ammoniumsalzen solcher SS.; qualitativ durch Indikatoren und durch Leitfähigkeit bei wachsender Verdünnung, quantitativ durch ihre verseifende Wirkung auf Säureester; ferner Nachweis der B. der Ammoniumsalze dieser SS. unter Ausschlufs ionisierend wirkender Mittel, weil Pseudoss. unter diesen Bedingungen gewöhnlich keine Salze geben, sondern erst in Ggw. von W.

A. etc. Es mufste sich ergeben, dafs, wenn die Stärke einer echten S. unter einen bestimmten Grad heruntergeht, eine nachweisbare Hydrolyse des Natriumsalzes auftritt; gehört andererseits zu einem Salz von geringer Hydrolyse eine Wasserstoffverb. von abnorm geringer Affinitätskonstante, so ist diese eine Pseudos. Da viele Pseudosäuren *Oxime* sind, und viele aus Pseudoss. hervorgehende Salze *Phenolate*, wurden vor allem Phenole und Oxime untersucht unter Ausschlufs derjenigen mit tautomeren Gruppen (Dehydracets., Harns. und Ureïde).

1. Affinitätskonstanten von Phenolen, waren sehr gering, aber entgegen den Angaben von Bader (Z. physik. Ch. **6**. 289) wohl bestimmbar und auch bei hohen Verdünnungen hinreichend stationär. *Phenol*, K_{25}. 5,0 × 10^{-7}. — *Resorcin*, K_0. 3,1 × 10^{-7}; K_{25}. 6,4 × 10^{-7}; K_{40}. 37 × 10^{-7}. Die starke Zunahme läfst vielleicht auf intramolekulare Umlagerung schliefsen. — *2.4-Dichlorphenol*, K_{25}. 31 × 10^{-7}. — *2.4.6-Trichlorphenol*, K_{25}. 100 × 10^{-7}. — *p-Cyanphenol*, K_0. 30 × 10^{-7}; K_{25}. 61 × 10^{-7}; K_{35}. 81 × 10^{-7}. Cyan wirkt also viel stärker negativ als Chlor. — *p-Nitrophenol*, K_0. 51 × 10^{-7}; K_{25}. 96 × 10^{-7}; K_{35}. 152 × 10^{-7}. — *o-Nitrophenol*, K_0. 60 × 10^{-7}; K_{25}. 75 × 10^{-7}; K_{35}. 83 × 10^{-7}. Beide Nitrophenole verhalten sich sehr ähnlich.

2. Oxime röten Lackmus nicht, ihre Affinitätskonstanten sind meist sehr gering, und wenn sie etwas gröfser sind *(Methylphenylketoxim)*, mufs man Dissociation nicht als S., sondern als Salz annehmen:

$$2{>}C:NOH \longrightarrow {>}C:N\cdot O\cdot N(OH)H:C{<}.$$

Sogar ein Nitraldoxin, die *Äthylnitrols.*, hat nur K. 1,4 × 10^{-7}. — *Stickstoffwasserstoff*, N_3H, hat bei 25° ungefähr die Stärke der Essigs., K. 0,00192; bei 0° ist sie schwächer, K. ca. 0,00100. — *Methylnitramin*, $CH_3\cdot N_2O_2H$; K_0. 3,0 × 10^{-5}; K_{25}. 7,2 × 10^{-5}; K_{40}. 8,6 × 10^{-5}. — Bei allen diesen schwachen SS. steigt K. mit der Temperatur sehr erheblich.

3. Indikatorreaktionen sind zum Nachweis sehr schwacher SS. bedeutsam. Phenol, CO_2 und H_2S röten Lackmus noch deutlich trotz sehr geringem K.; Substanzen, die dies nicht vermögen, kann man als indifferent ansehen (Pseudoss.) und ihnen, auch wenn sie geringe Leitfähigkeit zeigen (Isatin, Carbostyril, Oxypyridin), den Säurecharakter absprechen; diese sind also Laktame, —CO—NH—. In manchen Fällen kann aber der Lackmusfarbstoff aus Pseudo- echte Säuren machen (*Borsäure*). — Die Rk. mit KJ + KJO_3 ist bei schwachen organischen SS. nicht immer zutreffend, weil freies Jod von vielen fixiert wird (Phenol); *Acetessigester* färbt sich damit in der Kälte braun (Enol), beim Erwärmen tritt Entfärbung ein (Keto) und beim Erkalten wieder Braunfärbung.

4. *Phenole* und *Oxime* geben in trockenen Lösungsmitteln mit NH_3 additiv Ammoniumsalze (s. z. B. Auwers u. Walker, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3040; C. **99**. I. 202), die aber nicht sehr beständig sind. Zweiwertige Phenole verhalten sich ähnlich. Beständiger ist *Pyrogallolammonium*, $(HO)_2\cdot C_6H_3ONH_4$, voluminöser Nd. aus Bzl. — Echte Oxime addieren zum Teil NH_3 zu öligen Prodd. — *Methylnitramin* liefert sofort ein Ammoniumsalz, indem es als $CH_3\cdot N_2O\cdot OH$ reagiert.

5. Die Charakteristik der Alkalisalze schwacher Säuren erfolgt weniger gut durch Indikatoren, weil sie teils schwer frei von Alkalien zu erhalten sind, teils sich leicht zers. (Diazotate). Die Hydrolyse läfst sich schätzen durch Bestimmung der Leitfähigkeit. Die Zunahme von v_{32} bis v_{1024} ist dann abnorm grofs und ganz gleichmäfsig. Dies tritt am stärksten bei Natriumphenolat hervor, weniger bei o-Chlorphenolat. Dichlorphenolat und Cyanphenolat zeigen schon fast normale Leitfähigkeit. Natriumverbb. von Oximen sind noch weit stärker hydrolysiert als Natriumphenolat. — Bei Ammoniumsalzen sehr schwacher SS. ist die Hydrolyse stärker als bei den Na-Salzen. — Die quantitative Bestimmung der Hydro-

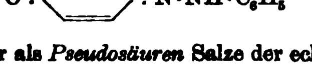
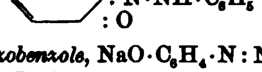
lyse von Natriumphenolaten erfolgte durch Ermittelung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat (Verss. von **Robert C. Farmer**), Berechnung nach SHIELDS und ARRHENIUS (Z. physik. Ch. **12**. 167; C. **93**. II. 904 und Z. physik. Ch. **1**. 115; C. **87**. 509). Ermittelt wurde zuerst die Verseifungsgeschwindigkeit durch NaOH selbst. Es zeigten sich, bei $V = 100$ und 25° hydrolysiert: die Natriumsalze des *Phenols* zu 8,80 °/₀, des *p-Chlorphenols* zu 2,88 °/₀, des *o-Chlorphenols* zu 2,13 °/₀, des *2.4-Dichlorphenols* zu 0,52 °/₀, des *2.4.6-Trichlorphenols* zu 0,37 °/₀, des *p-Nitrophenols* zu 0,28 °/₀, des *p-Cyanphenols* zu 0,52 °/₀. Der geringe Wert beim p-Nitrophenol deutet auf eine konstitutive Verschiedenheit von S. und Salz (Isonitrosalz) hin. Es geben also einbasische SS., deren K. $\leqq 5 \times 10^{-7}$ ist, (konstitutiv unveränderte) Natriumsalze von abnorm großer Leitfähigkeit und starker Hydrolyse; bei SS. von zehnmal so großem K. (Dichlor- und Cyanphenol) ist die Hydrolyse der Salze nicht mehr durch die Leitfähigkeit, sondern nur noch durch Esterkatalyse und Lackmus nachweisbar, bei noch stärkeren SS. (Trichlorphenol) ist die Hydrolyse der Salze nicht mehr sicher festzustellen (Anm. Nach Verss. von **Schümann** ist in Mononatriumsalzen schwacher, zweibasischer SS. — CO_3HNa, HSNa — die Hydrolyse sehr gering). Natriumsalzen, die ebenso oder weniger hydrolysiert sind wie C_6H_5ONa, müssen echte SS. mit Lackmusrk. und bestimmbarer Affinitätskonstante entsprechen wenn aber einem nur wenig hydrolysierten Salz eine neutrale Wasserstoffverb. von sehr kleinem oder unbestimmbarem K. entspricht, so ist diese Verb. eine Pseudosäure. Es ergeben sich folgende Fälle:

I. Wasserstoffverb. neutral. 1. Alkalisalz auch neutral (abnormes Neutralisationsphänomen), Wasserstoffverb. ist eine Pseudos. ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$). 2. Alkalisalz alkalisch, wenn die Hydrolyse sehr gering ist ($\Delta_{1024-32} = 12-13$), so ist die Wasserstoffverb. eine Pseudos. (Oxyazokörper, Isonitrosoaceton).

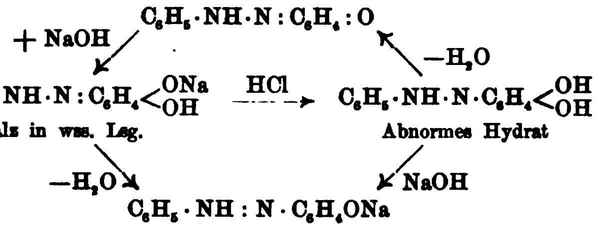
II. Wasserstoffverb. schwach oder sehr schwach sauer; wenn K. nicht bestimmbar oder sehr klein (unter 5×10^{-7}) ist, so ist 1. bei neutralem Alkalisalz die Wasserstoffverb. eine Pseudos. (Nitrophenylnitrosamin, Äthylnitrols., Dinitroäthan) — 2. bei alkalischem Salz die Entscheidung unsicher. Bei sehr geringer Hydrolyse liegt eine Pseudos. vor (p-Bromphenylnitrosamin); bei steigender Hydrolyse mufs man chemische und andere Eigentümlichkeiten (gefärbte Salze aus farblosen Wasserstoffverbb.) berücksichtigen und kommt damit allmählich zu:

III. Wasserstoffverb., ausgesprochene S. von gut bestimmbarem K.; Alkalisalze nicht merklich dissociiert. Beide haben in ionisiertem Zustand dieselbe Konstitution, bisweilen aber die Wasserstoffverb. im undissociierten eine andere („Ionenisomerie" z. B. Nitroform, Violurs., Chninonoxime, offene Oximidoketone). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3066—88. 27/11. [6/11.] 1899. Würzburg.) RASSOW.

R. C. Farmer und **A. Hantzsch**, *Die Konstitution der sogen. Oxyazokörper.* Die Streitfrage über die Konstitution der *Oxyazokörper* entscheiden Vff. nach ihren Verss. dahin, dafs die freien Verbb. der p- u. o-Reihe *Chinonhydrazone* sind (I. u. II.),

I.  II. 

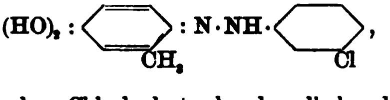
dafs sie aber als *Pseudosäuren* Salze der echten *Oxyazobenzole*, $NaO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$, liefern. Das sogen. *Oxyazobenzol* ist indifferent gegen Lackmus, ist ein Nichtelektrolyt und giebt bei Ausschlufs ionisierend wirkender Mittel kein Ammoniumsalz. Umgekehrt verhält sich das Natriumsalz wie ein negativ substituiertes Phenolsalz, etwa wie $C_6H_3Cl_2ONa$. Die Salzbildung geschieht unter Anlagerung von Natron u. daraufolgende Abspaltung von W.; die Rückbildung des Chinonhydrazons erfolgt unter intermediärer B. eines abnormen Hydrates (vgl. HEWITT u. POPE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 799; C. **95**. I. 1115):



Die **indirekte** Salzbildung erklärt die geringe Neigung mancher o-Oxyazokörper zur B. von Alkalisalzen; die o-Chinonhydrazone sind eben stabilere Pseudoss., als die p Verbb.; noch geringer ist diese Neigung bei den sogen. Azonaphtolen. — Die *Chlorhydrate* der sogen. Oxyazokörper entsprechen der Formel $O:C_6H_4:N\cdot N(HCl)\cdot C_6H_5$. — Die Synthese des Chinonphenylhydrazons aus Chinon und Phenylhydrazin gelang nicht, auch nicht die der Stickstoffäther, wie $O:C_6H_4:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$.

Experimentelles. *Chinonphenylhydrazon*, $O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (sogen. *Oxyazobenzol*). Reagiert neutral; hat eine sehr geringe Leitfähigkeit. *p-Oxyazobenzolnatrium*, $NaO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5 + 3H_2O$. Gelbe Blättchen aus W. durch konz. Alkali. Reagiert in wss. Lsg. alkal., ist aber nur sehr wenig hydrolysiert, $\Delta_{1024-32}$. 11,5; aus der Esterverseifung ergab sich die Hydrolyse bei V_{25}. 32 zu 0,33%. Das Ammoniumsalz existiert in wss. Lsg., ist aber nicht fest gewonnen worden. — *Chinonhydrazonhydrate* sind nicht sehr beständig, enthalten 1 Mol. oder häufiger $^1/_2$ Mol. W.; sie sind dunkler als die Anhydride; zum Teil verlieren sie W. an der Luft, zum Teil sind sie beständig und lassen sich sogar aus Bzl. krystallisieren. Man gewinnt sie am besten aus den Chlorhydraten durch W., Soda oder Natriumacetat.

Bei der Methylierung geben die Na- u. Ag-Salze der Oxyazobenzole nur O-Äther: *p-Chlorbenzolazoanisol*, $C_{13}H_{11}N_2OCl$; B. aus Chinon-p-chlorphenylhydrazon, F. 121°. Addiert nicht Benzolsulfins. — *m-Chlorbenzolazoanisol*, $C_{13}H_{11}N_2OCl$, B. aus Chinon-m-chlorphenylhydrazon. Gelbe Nadeln, F. 53°. — *Chinon-o-tolylhydrazon*, $O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, F. 102°. Das *Hydrat* mit $^1/_2$ Mol. H_2O, F. 66°; B. aus dem Na-Salz bei 0° (bei Zimmertemperatur entsteht das Anhydrid). Gelbe Blättchen aus Bzl. Dasselbe Chinontolylhydrazon entsteht auch aus o-Nitrosotoluol und p-Amidophenol. — *o-Toluolazoanisol*, schwierig in braunen Nadeln krystallisierend, F. 59°. — *Chinonpseudocumolhydrazon* giebt kein Hydrat, aber ein Chlorhydrat, F. 162°. — *Pseudocumolazoanisol*, $C_{16}H_{18}N_2O$, braune Nadeln, F. 89°. — *Toluchinonphenylhydrazon*, F. 109°, liefert ein *Chlorhydrat*, F. 185°, luftbeständig, und daraus ein *Hydrat*, $(HO)_2\cdot C_6H_3(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Dunkelorange Krystalle, F. 90°. Verwittert an der Luft. — *o-Chlorchinonphenylhydrazon*, $C_{12}H_9N_2OCl = O:C_6H_3Cl:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus Diazoniumchlorid u. o-Chlorphenolnatrium neben viel Harz, gefällt mit Essigs. Gelbe Krystalle aus Lg., F. 88°. Das Chlorhydrat, F. 150°, geht durch W. sehr leicht in ein unbeständiges, ziegelrotes *Hydrat*, F. 73°, über. — *Nitrochinonphenylhydrazon* (Benzolazo-o-nitrophenol) zers. Carbonate. — *Toluchinon-m-chlorphenylhydrazon*, $C_{13}H_{11}ClN_2O = O:C_6H_3(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. B. Aus m-Chlordiazoniumchlorid u. alkal. m-Kresol; fällt durch Essigs. immer als Hydrat, das erst bei längerem Kochen mit Bzl. in das Anhydrid übergeht. Dicke, gelbe Prismen, F. 104°. Das *Hydrat*:

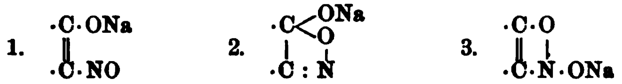


entsteht sehr leicht aus dem Chlorhydrat oder der alkoh. oder alkal. Lsg. des Anhydrids durch W. Existiert auch in Bzl.-Lsg. Flache, rote Nadeln, F. 76°. Verwittert erst über H_2SO_4 oder P_2O_5. Chemisch mit dem Anhydrid identisch. —

Benzoat, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_4Cl$. B. Durch C_6H_5COCl. Lichtgelbe Nadeln aus A., F. 101°. — *Toluchinon-o-tolylhydrazon*, $C_{14}H_{14}N_2O$. B. Aus diazotiertem o-Toluidin und stark alkal. m-Kresol. Ziegelrote Nadeln, F. 111°. Giebt ein Chlorhydrat, F. 157°, und daraus ein leicht verwitterndes, hellrotes Hydrat, $(HO)_2 \cdot C_6H_3(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, F. 83°. — *o-Chlorchinon-o-tolylhydrazon*, $C_{13}H_{11}N_2OCl$; B. aus o-Toluoldiazoniumchlorid u. alkal. o-Chlorphenol neben Harz. Krystalle aus Lg., F. 97°. Als Pseudos. rötet es Lackmus nicht, ist aber in Soda l. Das Chlorhydrat, F. 148°, liefert ein unbeständiges, gelbbraunes Hydrat. — *Chinon-p-oxyphenylhydrazon*, $O : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Weselsky u. Benedikt, Liebig's Ann. **196**. 340; C. **79**. 198. 421), liefert ein Hydrat. Die Lsg. ist neutral, weil es ein p-Amidophenolderivat ist. Das Na-Salz ist sehr wenig hydrolysiert.

Die *o-Chinonhydrazone* der Benzolreihe liefern nur mit überschüssiger Lauge Salze, die von W. wieder gespalten werden. — *o-Chinonhydrazone der Naphtalinreihe* sind sehr indifferent. Das sogen. *Benzolazo-β-naphtol* giebt mit $NaOC_2H_5$ oder KOC_2H_5 feste Salze von grünem Oberflächenschimmer, die W. sofort zersetzen. — *β-Naphtochinonchlorphenylhydrazon*, $O : C_{10}H_6 : N \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$, F. 163°, u. *β-Naphtochinon-p-nitrophenylhydrazon*, $O : C_{10}H_6 : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, F. 216°, sind in verd. Laugen unl., liefern aber mit konz. Kali dunkle, durch W. zers. Salze. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3089—3101. 27/11. [6/11.] 1899. Würzburg.) Rassow.

R. C. Farmer u. **A. Hantzsch**, *α-Oximidoketone und Chinonoxime als Pseudosäuren*. Analog wie die Nitrolss. [—C(: NOH)·NO_2], die Violurs. und andere ringförmige *α*-Oximidoketone [—C(:NOH)·CO—] sind auch die im freien Zustand farblosen, als Ionen gefärbten *offenen α-Oximidoketone* und *Chinonoxime* Pseudoss. *Isonitrosoaceton*, ein echtes, neutrales Oxim, giebt ein gelbes Salz, das nicht der Formel $CH_3 \cdot CO \cdot CH$: NONa angehört, da es nur sehr wenig hydrolysiert ist. Die Chinonoxime der o- und p-Reihe sind nur im festen Zustand farblos und echte Oxime, in Lsgg. und als Salze bilden sie Säureionen (Fall III. am Schlufs der vorvorigen Arbeit). Von den aus —CO·C(:NOH) — durch Umlagerung möglichen Formen:



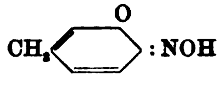
halten Vff. zur Zeit 3. für die wahrscheinlichste. Merkwürdig ist, dafs die Salze der Chinonoxime je nach dem Wassergehalt u. auch in Lsg. je nach der Konzentration rot oder gelbgrün sind; die letztere Farbe entspricht der Färbung der partiell ionisierten Wasserstoffverb.

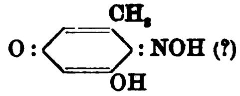
Experimentelles. *Isonitrosoaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH$: NOH, hat eine ungemein geringe Leitfähigkeit und ist gegen Lackmus neutral. Das Natriumsalz ist auch in Lsg. gelb und sehr wenig hydrolysiert (bei V_{25}. 32 = 19%), es gehört also einer echten S. an. Isonitrosoaceton bildet mit trockenem NH_3 kein Ammoniumsalz.

Chinonoxim $\rightleftarrows$ *Nitrosophenol* (?), gelblich weifse, beständige Krystalle aus Toluol und aus Äther, liefert eine grünliche Lösung von K_{25}. 0,000033, ist also stärker als die Nitrophenole. *Nitrosophenol (?)-Natrium*; das gelbbraune Alkoholat aus A. durch Ä. tauscht an feuchter Luft A. gegen $2^1/_2$ H_2O aus, und dieses wird bei 100° wasserfrei und dunkelbraun. Die wss. Lsg. ist neutral, zers. sich beim Stehen. *Nitrosophenol(?)-Kalium* (ter Meer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 623), fällt aus A. durch Ä. als grünes Alkoholat, geht an der Luft in grünes Hydrat mit 1 H_2O über, das bei 100° wasserfrei u. braun wird. Chinonoxim giebt in Bzl. kein, in Ä. langsam ein grünes zers. Ammoniumsalz. — *Chinondioxim* verhält sich als echtes Oxim, indem es eine äufserst kleine Leitfähigkeit hat und ein Natriumsalz von starker Hydrolyse liefert. Letzteres zers. sich in wss. Lsg.:

$$HON : C_6H_4 : N \cdot ONa = NaOH + C_6H_7N_2O,$$

zu einem polymeren, unl. *Anhydrid*, $\left(C_6H_7 {<}^{N}_{N}{>} O\right)_x$. Hellrote, sehr beständige, amorphe Substanz. Verpufft über 300°. — *Chinon* ist kein Elektrolyt, liefert aber beim Stehen der Lsg. unter Braunfärbung SS. — *o-Toluchinonmonoxim*, I. (BERTONI, Gaz. chim. ital. **12**. 103), krystallisiert aus Ä. in fast farblosen, aus W. in schwach grünen Nadeln. Zers. bei 155—158°. Es ist in wss. Lsg. grüngelb und deutlich sauer. K_{25} 0,000 035. Die Salze sind zuerst grün und werden dann rot; sie sind

I. 

II.  (?)

kaum hydrolysiert; die verd. Lsg. ist grüngelb. — Sogen. *Nitrosoorcin*, II. (HENRICH, Z. physik. Ch. **24**. 187; **97**. I. 1093). Existiert in zwei Modifikationen. Durch vorsichtiges Ansäuern erhält man die rote, labile Modifikation rein; sie geht bei 128° in die gelbe stabile über. Beider Lsgg. sind identisch. Starke S., die Acetate zers. und mit Lakmus titrirt werden kann, K. 0,045. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3101—09. 27/11. [6/11.] 1899. Würzburg.) RASSOW.

A. Hantzsch und **M. Kalb**, *Über Pseudoammoniumbasen.* „*Pseudoammoniumbasen*" sind Isomere echter Basen, die sich von diesen durch Indifferenz unterscheiden (vgl. Pseudoss. in den vorstehenden Reff.). Es giebt dreierlei Ammoniumhydrate: 1. Stabile Ammoniumhydrate, auch im festen Zustand beständig, in Lsgg. analog dem KOH: *Tetraalkylammoniumhydrate*. — 2. Labile Ammoniumhydrate mit Tendenz zum Übergang in Anhydride vom Ammoniaktypus. Ammoniumhydrate mit 1—4 H-Atomen am N. Schwache Basen, aber nicht wegen geringer Ionisationstendenz, sondern weil sie auch in wss. Lsg. nur zu geringem Teil als Hydrate, $H_4N \cdot OH$, existieren u. vorwiegend in Anhydride, NH_3 etc. (s. HANTZSCH und SEBALD, Z. physik. Ch. **30**. 258; C. **97**. II. 1011) zerfallen sind. — 3. Labile Ammoniumhydrate mit Tendenz zur B. von Pseudoammoniumhydraten. Die meisten Ammoniumhydrate mit ringförmiger oder auch doppelter (chinoider) Bindung zwischen C und N. Nur in dissociiertem Zustand primär entstehend und sich auch in wss. Lsg. mehr oder minder schnell unter Wanderung des Hydroxyls an Kohlenstoff zu Pseudobasen isomerisierend:

$$(C{=}N^{V} + OH') \longrightarrow HO{-}C{-}N^{III}.$$

Die Pseudoammoniumbasen sind meist Carbinole. Alle ätherlöslichen Ammoniumbasen (neutral, unl. in W.) gehören zu dieser Klasse. Die Salzbildung erfolgt so:

$$HO \cdot R : N + HCl = [HO \cdot R : N : HCl] = H_2O + R \vdots N \cdot Cl.$$

In einigen seltenen Fällen hat die primär gebildete echte Ammoniumbase in Lsg. nachgewiesen werden können; das starke, zusammengesetzte Alkali isomeriert sich aber bald zur stabilen, indifferenten Pseudobase.

Nachweis des Auftretens von Pseudobasen durch „abnorme Neutralisationsphänomene" (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 578; C. **99**. I. 869):

$$R : NCl + NaOH(AgOH) = R : N \cdot OH + NaCl(AgCl).$$

Die Ionen der echten Base, R : NOH, treten zur indifferenten, in Wasser unl. Pseudobase, HO·R : N, zusammen. Bei langsamem Verlauf ist die Umlagerung durch Abfall der Leitfähigkeit von der Stärke des Kalis bis zu Null verfolgbar. Pseudobasen bilden sich immer, wenn die Lsg. eines Neutralsalzes auf Zusatz von

Alkali nicht alkalisch wird, sondern neutral bleibt. Wenn eine S. nicht durch eine Basis, sondern durch eine indifferente Substanz neutralisiert wird, so ist diese eine Pseudoammoniumbase. Sie geben auch bisweilen mit Säureanhydriden (CO_2, HCN) keine Salze.

Analog den Hydroxyden verhalten sich Cyanide, indem echte, dissociierte Ammoniumcyanide in indifferente, undissociierte *Pseudosalze* übergehen:

R ⋮ N·CN ⟶ CN·R ⋮ N,

der Übergang ist nur langsamer, als bei den Ammoniumhydraten.

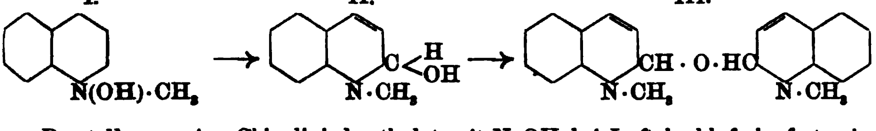
Andere „abnorme" Rkk. von labilen Ammoniumhydraten bestehen darin, daſs sie statt in Pseudobasen in sogen. Ammoniumoxyde, R ⋮ N·O·N ⋮ R, oder bei Ggw. von A. in sogen. Ammoniumalkoholate, R ⋮ N·O·C_2H_5, übergehen. Vff. folgern aus ihren Verss., daſs diese Verbb. vielmehr ätherartige Konstitution haben und sich von Pseudo- (Carbinol-) Verbb. ableiten:

N ⋮ R—O—R ⋮ N und N ⋮ ·O·C_2H_5.

Im Moment der Umlagerung sind die Ammoniumbasen ganz besonders reaktionsfähig. Alkylpyridiniumhydrate sind sehr beständig und erzeugen nur Zersetzungsprodd. Alkylchinolinium- und Isochinoliniumhydrate gehen langsam in Pseudoverbb. über. Alkylakridiniumhydrate isomerisieren sich zum Teil sehr rasch, lassen sich aber dabei gut quantitativ verfolgen.

Experimentelles. Die Leitfähigkeit der durch AgOH oder $Ba(OH)_2$ aus dem Chlorid und Sulfat in Freiheit gesetzten Basen bestimmt man am besten in Ggw. der unl. Salze zur Vermeidung des „Kohlensäurefehlers". Die event. abzuziehende Leitfähigkeit von $BaSO_4$ beträgt $s = 9 \times 10^{-6}$. — *Methylpyridiniumhydrat*, C_5H_5 ⋮ $N(CH_3)$·OH, ist eine äuſserst starke, in Lsg. fast vollständig dissociierte Base, die keine Neigung zur Umlagerung in eine Pseudobase zeigt. — In der *Chinolinreihe* sind die Atomverschiebungen wahrzunehmen; die Vorgänge sind von DECKER zum Teil richtig gedeutet worden. *Methylchinoliniumhydrat* (I.) läſst sich aus dem Chlorid durch die berechnete Menge AgOH als fast vollständig dissociierte Ammoniumbase herstellen. Es oxydiert sich aber leicht zu Methylchinolon und liefert beim Stehen unter Ausschluſs von Luft statt der erwarteten Pseudobase (II.) deren Anhydrid, das *Methylchinolinoxyd*, $[C_9H_7 \cdot N(CH_3)]_2O$ = III.

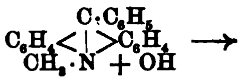
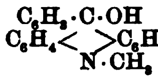
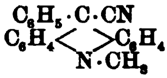
I. II. III.



Darstellung. Aus Chinolinjodmethylat mit NaOH bei Luftabschluſs in fast rein weiſsen, mikr. Nädelchen. Verschmiert beim Umlösen aus Ä., Bzl., A. Ist kein Ammoniumoxyd, da mit HCl in Abwesenheit von W. das Methylchinoliniumsalz nicht glatt zurückgebildet wird. Blaus. liefert ein zersetzliches Prod. vom F. 36°. Aus Methylchinoliniumchlorid und Cyankalium entstehen dunkle Öle. — *Methylisochinoliniumhydrat* verhält sich dem vorigen ähnlich, ist aber noch zersetzlicher.

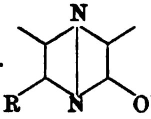
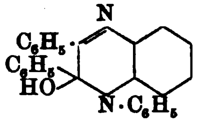
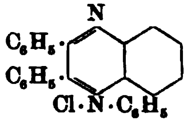
Die Umwandlung von Methylphenylakridiniumhydrat in Methylphenylakridol (eigentlich -hydroakridol) (vgl. DECKER, J. pr. Chem. **45**. 161; C. **92**. I. 711) findet in wss. Lsg. bei 0° langsam, beim Kochen sofort statt. Ausbeute quantitativ. Die Leitfähigkeit entspricht im ersten Moment einer starken Base und sinkt auf 0. Das *Methylphenylakridol* (V.) ist in W. vollkommen unl. u. neutral; es liefert keine Salze mit CO_2 und HCN. Starke SS., Acetylchlorid, Phosphorchloride, Eg. und Acetanhydrid bilden sofort die Salze der echten Akridinium-

base. — *Methylakridiniumhydrat* u. *Methylakridiniummethylhydrat* isomerisieren sich schon bei 0° sehr schnell zu den *Pseudobasen (Akridolen).* Ammoniak fällt aus den Akridoniumsalzen nicht die Pseudobasen, sondern niedriger schm., in W. etwas l. Prodd., die weiter untersucht werden. — *Methylphenylakridiniumhydrat* und *Blausäure. N-Methylphenylakridincyanid,* $C_{21}H_{16}N_2$ = VI. B. Phenylakridinjodmethylat

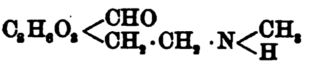
IV.  V.  VI. 

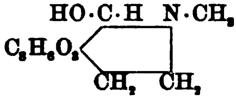
und KCN bleiben zusammen in wss. Lsg. anfangs klar (in Lsg. ist echtes *Methylphenylakridiniumcyanid*), dann trübt sich die Fl. unter Abscheidung des Pseudocyanids. Weiſse Krystalle, F. 176°. Die Umwandlung wird durch die stark abnehmende Leitfähigkeit bestätigt. Aus der Pseudobase (Carbinol) u. HCN entsteht das Pseudocyanid nicht, leicht bildet sie aber mit A. ein Alkoholat.

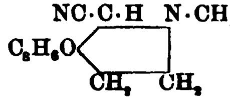
Azoniumbasen der Formel VII. werden sich zu Pseudobasen umlagern, indem die Hydroxylgruppe an ein benachbartes C-Atom tritt. So entspricht das Kondensationsprod. aus *o-Amidodiphenylamin* u. *Benzil* als Pseudobase der Formel VIII.; es ist indifferent, unl. in W., l. in organischen Mitteln, während das echte *Azoniumchlorid* (IX.) neutral ist, gewonnen durch warme unterschüssige Salzs.

VII.  VIII.  IX. 

Cotarnin ist vermutlich auch eine Pseudobase und besteht in wss. Lsg. aus einem Gemisch von X. (Roser) und der Carbinolverb. XI., entsprechend dem sehr veränderlichen K. und dem hohen Temperaturkoeffizienten. Sicher eine Pseudoverbindung ist das *Pseudocotarnincyanid,* $C_{13}H_{14}N_2O_3$ = XII. B. Aus Cotarnin u.

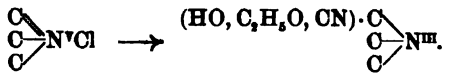
X. 

XI. 

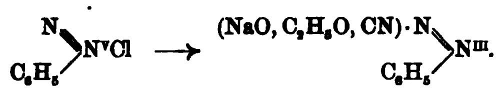
XII. 

HCN oder Cotarninchlorhydrat durch KCN beim Erstarren des zuerst ausfallenden Öles. Krystalle. F. 86°. In k. W. fast unl., l. in h. W., ll. in organischen Mitteln. Reagiert neutral, ist indifferent gegen $AgNO_3$ und gegen Salzs., hat minimale Leitfähigkeit. (Anm. Cotarnin u. Alkalien lassen sich in Ggw. von Phenolphtaleïn durch HCN anscheinend neutralisieren, bleiben aber auch bei Überschuſs von HCN gegen Lackmus u. Methylorange alkal.) Wird mit Ammoniumfarbbasen fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3109—31. 27/11. [6/11.] 1899. Würzburg.) Rassow.

A. Hantzsch, *Normale Diazoverbindungen als Pseudodiazoniumverbindungen.* Analog wie die im vorstehendem Referat geschilderten Pseudobasen verhalten sich die *normalen (syn-)Diazoverbindungen.* Aus den *Diazoniumsalzen* entstehen die Diazotate, Äther, Cyanide u. Anhydride unter Umlagerung. Den Pseudoammoniumoxyden, Alkoholaten (Carbinolderivaten) Cyaniden und Hydraten entsprechen nach



Ammoniumsalz. Pseudoammoniumkörper.



Diazoniumsalz. Pseudodiazoniumkörper.

Verhalten und B. die *Diazooxyde*, *Äther*, *normalen Cyanide* und *Salze* der normalen Diazotate; ganz anders verhalten sich, soweit sie überhaupt existieren, die echten Ammoniumverbb. Wie die Pseudoammoniumverbb. gehen die meisten Diazoverbb. durch SS. sofort unter Umlagerung in Diazoniumverbb. über. Die Umwandlungen verlaufen so schnell, daſs sie nicht quantitativ verfolgt werden können.

Verf. betont gegenüber BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2043; C. **99**. II. 430), daſs die Erkennung der Diazosalze als echte Ammoniumsalze erst durch seine Arbeiten möglich geworden sei. Der letzte Einwand gegen die BLOMSTRAND'sche Formel, der auf dem Verlauf der „typischen Diazospaltung" beruhte, ist durch vorstehende Arbeiten behoben; die Spaltung kommt nicht den Diazonium-, sondern den Pseudodiazonium-*(syn-Diazo-)Körpern* zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3132 bis 3136. 27/11. [6/11.] 1899. Würzburg.) RASSOW.

A. Hantzsch und **Hermann Kissel**, *Über Derivate von Nitrosäuren und die Reaktionen der Nitrokörper.* Die Salzbildung bei *primären* und *sekundären Nitrokörpern* (Umwandlung in Isonitrokörper) verläuft unter Addition von NaOH oder NaOR und darauffolgende Abspaltung von W. oder A.:

$$-CH_2 \cdot NO_2 \longrightarrow -CH_2N(:O)(ONa \cdot OH \longrightarrow -CH:N(:O) \cdot ONa.$$

Die Anlagerungsprodd. sind nur in wenigen Fallen isoliert. Bei *tertiären Nitroderivaten*, soweit sie überhaupt Salze geben, bleibt es bei der ersten Phase, weil am Kohlenstoff kein Wasserstoff mehr zur Wasserbildung ist. Hier läſst sich in einzelnen Fällen sogar die freie S. nachweisen. Echte Nitrokörper gleichen Säureanhydriden wie CO u. N_2O, die auch nicht direkt W. aufzunehmen vermögen.

Es giebt *Nitross.*, $R \cdot N(:O)(OH)_2$ und *Nitroesterss.*, $R \cdot N(:O)(OC_2H_5) \cdot OH$, analog den Phosphorss., $R \cdot PO(OH)_2$. Salze von Nitross. sind schon bekannt (s. LOBRY DE BRUYN, Rec. trav. chim. Pays-Bas. **14**. 89 151; C. **95**. II. 294. L. JACKSON, Amer. Chem. J. **20**. 244; C. **98**. II. 284); sie lassen sich nicht gewinnen aus *Mononitrokörpern*, dagegen aus einigen *Dinitroverbb.* (Dinitroäthon, p-Nitrobenzylnitramin) und vor allen aus den *s-Trinitrobenzolverbb.* Hier konnten sogar die SS. in Lsg. und die Esterss. krystallinisch gewonnen und als wirkliche chemische Verbb. charakterisiert werden. Sie sind frei und in Salzen tiefrote, schwache SS. Analog dem $NaOC_2H_5$ addiert sich KCN u. das Additionsprod. giebt Verbb. $R \cdot NO(OH)(CN)$.

Experimentelles. Am beständigsten sind die Derivate des *Trinitrotoluols*. *Trinitrotoluol-Kaliummethylat* (*dinitrotoluolnitroestersaures Kalium*), $C_8H_8N_3O_7K \cdot H_2O = CH_3 \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2 \cdot NO(OCH_3) \cdot OK$. B. Aus den Komponenten bei 0°; Ausfällung durch Ä. Dunkelviolette Krystalle. Verpufft beim Erhitzen. In W. unter starker Hydrolyse ll., in A. wl., in Ä. unl. Liefert in wss.-methylalkohol. Lsg. bei —5° mit Salzs. die freie *Dinitrotoluolnitromethylesters.*, $C_8H_9N_3O_7 = CH_3C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2 \cdot NO(OCH_3) \cdot OH$. Dunkelroter Nd. In W., Ä., Bzl. swl., in A. leichter in Eg. sl. Ist in trockenem Zustand und in Lsg. ziemlich beständig. Explodiert beim Erhitzen. Schwache S., krystallisiert aus Eg unverändert; Acetylchlorid liefert das *Acetylderivat*, $C_{10}H_{11}N_3O_8 = C_7H_5N_2O_4 \cdot NO(OCH_3)O \cdot COCH_3$. Mkr. Fällung durch W. In A., Ä., Bzl. fast unl., in Eg. l. Verpufft beim Erhitzen; wird durch Alkalien verseift. — Die rote Farbe der methylalkoh. Lsg. des *dinitrobenzolnitroestersauren Kaliums*, $(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NO(OCH_3) \cdot OK$, bleibt auf S.-Zusatz bestehen; die in Lsg. bestehende S. spaltet sich aber beim Eindunsten unter Rückbildung von Trinitrobzl. — Aus dem grünschwarzen *Kaliummethylat* des *Trinitroxylols* entsteht die S. nicht einmal in Lsg.

Die *Nitromethylesters.* der *Trinitrobenzoës.*, $CO_2H\cdot C_6H_2(NO_2)_2NO(OH)(OCH_3)$, existiert in wss. Lsg. — Aus *p-Nitrobenzylnitramin*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N_2O_2H$, (Hantzsch u. Hilland, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 2085; C. **98.** II. 762) entsteht nach Verss. von Hilland (neben dem normalen farblosen Salz) mit $2NaOC_2H_5$ ein *Dinatriumsalz*, $C_2H_5O(NaO)NO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N_2O_2Na$; rote amorphe M.; in A. zwl., in W. sll.; zerfliefst und zers. sich an feuchter Luft. Entflammt manchmal in trocknem Zustand. Die freie Nitroesters. bildet bald gelbes Harz und geht in *p-Nitrobenzoës.* über.

Nitrosaure Salze existieren in den Lsgg. der *Trinitroverbb.* in konz. wss. Alkalien, sie lassen sich meist nicht isolieren. *Trinitrobenzoës.* giebt mit 1 Mol. NaOH eine farblose, mit 2 Mol. eine tiefrote Fl., die das nitrosaure Salz enthält. Mit $CaCl_2$ fällt ein hellroter, mit $BaCl_2$ ein dunkelroter, mit Bleiacetat ein violetetter und mit $AgNO_3$ ein fast schwarzer Nd. Diese Salze entstehen auch direkt durch überschüssige Alkalische Erden. *Dinitrobenzoënitrosaures Barium*, $C_7H_3N_3O_9ba_3 = CO_2ba\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NO(O_2ba)$. Tiefbraunrote Fällung. In W. zwl. mit roter Farbe. Explosiv.

Trinitrobenzolcyankalium, $C_7H_3N_4O_6K = (NO_2)_2\cdot C_6H_3\cdot NO(CN)\cdot OK$. (Hepp, Liebig's Ann. **215.** 360). Tiefviolette, krystallinische M. aus alkoh. Trinitrobenzol u. wss. KCN bei —5°. In W. l., in A. wl. Verpufft in der Hitze. Wird von CO_2 nicht verändert, durch SS. bildet sich: *Trinitrobenzolcyanwasserstoffs.*, $C_7H_4N_4O_6 = (NO_2)_2\cdot C_6H_3\cdot NO(CN)\cdot OH$. Rote Nadeln aus Ä. oder Ä., Zers. bei 175°. In A., Ä., Bzl. wl., in W. unl., in Eg. l. In Alkalien violett l., die Lsg. zers. sich.

Durch besondere Verss. mit einer Lsg. von freiem *Isonitroäthan* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 607; C. **99.** I. 869) haben Verff. bewiesen, dafs die Rkk. mit Brom, Jod, Salpetriger S. und Diazoniumchloriden ausschliefslich den Isonitroverbb. eigen sind. Die echten Nitroverbb. sind ebenso indifferent wie Halogenverbb. Die Wahrscheinlichkeit besteht, dafs auch in den *Methylen*verbb. mit sogen. reaktionsfähigen H-Atomen (Ketonsäureester) diese nur in der labilen Enolform reagieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 3137—48. 27/11. [6/11.] 1899. Würzburg.) Rassow.

A. Hantzsch, *Über Nitrosoalkylurethane.* Vf. verwahrt sich gegenüber Brühl (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 2177; C. **99.** II. 647), dafs dem *Nitrosomethylurethan*, $COOC_2H_5\cdot N(CH_3)\cdot NO$, nur wegen seines optischen Verhaltens die chemisch unmögliche Formel $COOC_2H_5(CH_3)\overset{O}{\overbrace{N=N}}$ erteilt wird. Das Gleiche gilt von den Brühl'schen Formeln für *Azoxybenzol*, *Diazobenzol*, *Salpeters.* u. s. w. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 3148—49. 27/11. [6/11.] 1899.) Rassow.

Hugo Ditz, *Über die Bromaufnahme der Phenole.* Auf die Bemerkungen von Vaubel (Z. f. angew. Chemie **1899.** 1031; C. **99.** II. 1034) erwidert Vf., dafs es zweifellos das Verdienst Vaubel's ist, darauf hingewiesen zu haben, dafs der Eintritt des Broms in den Phenolkern bei den isomeren Kresolen ein verschiedener ist. Eine völlige Aufklärung über den Bromwert hat er aber nicht erbracht. Die bei der Bromierung stattfindenden Vorgänge sind auch jetzt noch nicht völlig aufgeklärt, und es werden einige Konstitutionsmöglichkeiten der Kresolbromide besprochen. Die Bestimmungsweise von Wagner (Dissertation Marburg **1899**) bezieht sich auf eine wss. neutrale Lsg. von p-Kresol. Es ist nicht ausgeschlossen, dafs in stark saurer Lsg. sich die Verhältnisse anders gestalten, worüber noch gearbeitet werden wird. (Z. f. angew. Ch. **1899.** 1155—56. 28/11.) Woy.

Albert Morel, *Über das Phenylchloracetat und seine Reaktionen.* Verf. hat untersucht, ob sich das Monochloracetylchlorid $ClCH_2\cdot COCl$ sich den Phenolen gegenüber wie $COCl_2$ oder $POCl_3$ verhält. Erhitzt man Monochloracetylchlorid mit 1 Mol. Phenol, so erhält man, den Untersuchungen von Prevost (J. pr. Chem. [2] **4.** 379)

entsprechend das *Phenylchloracetat* (*Chloressigsäurephenylester*) $ClCH_2 \cdot COOC_6H_5$. Beim Erhitzen desselben mit Phenol auf 250° (Rohr) reagiert das Cl-Atom nicht. Auch entsteht, wenn 1 Mol. Monochloracetylchlorid mit 2 Mol. Phenol auf 200° (Rohr) erhitzt wird, nur Phenylchloracetat und nicht das Diphenylglykolat $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOC_6H_5$, da das Chloratom der CH_2Cl-Gruppe anders reagiert, als das Cl-Atom der Säurechloridgruppe COCl. Beim Erhitzen des Phenylchloracetats mit A. tritt auch das Cl-Atom nicht in Rk., sondern es entsteht Äthylchloracetat. Mit Na-Äthylat bildet das Phenylchloracetat unter lebhafter Rk. Natriumphenolat, bei 130° entsteht bei Anwendung von trockenem Na-Äthylat *Diäthylglykolat*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Beim Einleiten von NH_3 in eine trockene ätherische Lsg. von Phenylchloracetat entsteht Ammoniumphenolat und Monochloracetamid, F. 118°, aber nicht Phenylglykokolat, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_6H_5$, wie PREVOST (l. c.) annimmt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 958—64. 20/11. 1899. Lab. v. CAZENEUVE.) HESSE.

Albert Morel, *Über die Reaktionen des Phenylchloracetats und des Phenylglykolats.* Anilin wirkt auf Phenylchloracetat anders als NH_3 ein. Erhitzt man 1 Mol. Phenylchloracetat mit 2 Mol. Anilin eine Stunde auf 80°, so entsteht *Phenylglykokolphenylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_6H_5$, farblose Blättchen, F. 82—83°, l. in k. Alkohol, Äther, Chlf., Bzl., starken SS., giebt beim Kochen mit A. Phenylglykokoläthylester. — Kocht man Phenylchloracetat mit Anilin, so wird *Phenylglykokolanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 111—112°, erhalten. — Phenylhydrazin reagiert auf Phenylchloracetat wie Anilin, aber energischer. Bei 50° entsteht *Phenylhydrazinessigsäurephenylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_6H_5$, farblose Blättchen, F. 93 bis 94°. — Pyridin scheint auf Phenylchloracetat in der Kälte nicht zu reagieren. Läfst man aber beide Prodd. längere Zeit in einem geschlossenen Gefäfs auf einander einwirken, so bildet sich eine schwierig rein darstellbare *Verbindung* von der Formel $NC_5H_5 \cdot ClCH_2 \cdot CO_2C_6H_5$. Phenol wirkt in der Kälte und in der Hitze nicht auf Phenylchloracetat ein. Das Diphenylglykolat kann auf diesem Wege nicht dargestellt werden. Erhitzt man aber 1 Mol. Phenylchloracetat allmählich mit 1 Mol. trockenem Natriumphenolat, so findet bei 127° eine lebhafte Rk. statt unter B. von *Phenylglykolsäurephenylester*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$, monokline, farblose Nadeln, F. 58°, (aus A. und Ä.), welche beim Kochen mit A. *Phenylglykolsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, Kp_{30}. 145—150°, Kp. 250°, D^{17}. 1,1074, geben. Läfst man NH_3 auf den Phenylglykolsäurephenylester einwirken, so wird Phenylglykolamid, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, feine Nadeln, F. 101°, erhalten. Ebenso ensteht beim Kochen des Phenylglykolsäurephenylesters mit Anilin *Phenyloxyacetanilid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, feine Nadeln, F. 99—100°. Beim Erhitzen des Phenylglykolsäurephenylesters mit NH_3 und Anilin auf 200° (Rohr) wird die zweite Phenylgruppe nicht abgespalten. Hieraus folgt, dafs zwischen dem Diphenylglykolat (Phenylglykolsäurephenylester) $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$, und dem Diphenylcarbonat, $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$, ein grofser Unterschied besteht, da aus dem letzteren bei Einw. von NH_3 oder Basen sehr leicht s. Harnstoffe entstehen.

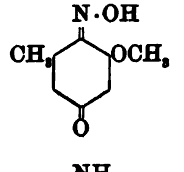
Der Vergleich zwischen den Rkk. des Monochloracetylchlorids, des Phenylchloracetats und des Phenylglykolats einerseits und denen des Kohlenoxychlorids, des Phenylchorcarbonats und des neutralen Phenylcarbonats andererseits zeigt, dafs diese Körper zwei verschiedenen Klassen angehören. Die ersten leiten sich von einem Körper von zusammengesetzter Funktion, die anderen von einem symmetrischen Körper ab. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 964—69. 20/11. 1899. Lab. v. CAZENEUVE.) HESSE.

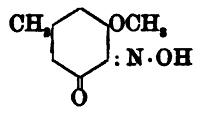
A. Wohl, *Überführung von Nitrobenzol in o-Nitrophenol durch Kalihydrat.* Das gegen alle nicht reduzierenden Agenzien sonst so beständige Nitrobenzol reagiert mit fein gepulvertem, festem KOH langsam schon bei gewöhnl. Temperatur, rasch

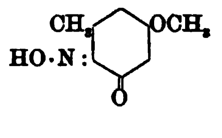
bei 60—70° und bei noch höherer Temperatur unter Entflammung und Umherschleudern der M. Verteilt man eine Mischung von 100 g KOH und 20 ccm Nitrobenzol auf drei Reagensgläser und erwärmt diese mit dem Wasserbad auf 60—70°, so färbt sich die M. dunkelrot unter B. des K-Salzes vom *o-Nitrophenol*; unverändert blieben 11 ccm Nitrobenzol, erhalten wurden 5 g o- und sehr geringe Mengen p-Nitrophenol. Bei der Rk. wirkt der Sauerstoff der Luft nicht mit; sie tritt auch im Wasserstoffstrom und in Lg. ein; irgendwelche Reduktionsprodd. des Nitrobenzols liefsen sich nicht isolieren. Da o-Nitrophenol in etwa gleicher Menge wie aus Nitrobenzol und Ätzkali, auch bei der Einw. von Luft auf das *Dinatriumphenylhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot NNa_2O$, entsteht, welches J. Schmidt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2911; C. **99**. II. 1110) durch Reduktion von Nitrobenzol mit Natrium in aromat. KW-stoffen oder Ä. erhielt, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs bei der erwähnten Oxydation ein Gemenge oder eine Verb. von $C_6H_5 \cdot NO_2$ und KOH als Zwischenprod. auftritt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3486—88. 11/12. [23/10.*] 1899. I. Berl. Univ.-Lab.) Stelzner.

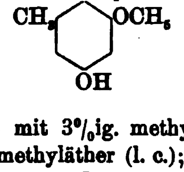
Robert Clauser, *Über die Verwendbarkeit des Bromsubstitutionsvermögens der Kresole zu deren quantitativer Bestimmung.* Bei der Analyse von Phenolgemischen kommen neben Phenol selbst fast nur *o-* und *p-Kresol* in Betracht und als Bestimmungsmittel bis jetzt nur das Brom. Bei längerer Einw. stark überschüssigen Broms tritt nach Benedikt (Liebig's Ann. **199**. 128) ein Mehrverbrauch unter B. von gelben Bromoxylverbb., $C_6H_2Br_3OBr$, ein, die sich mit KJ langsam unter Freiwerden von Jod zers., ferner nach Werner und Baumann-Brieger eine Oxydation von Methylgruppen der Kresole. Verf. hat den Einflufs dieser Fehlerquellen am *o-Kresol* studiert und mit Tabellen erläutert. Nach seinen Verss. läfst sich o-Kresol nach der Koppeschaar'schem Methode mit einem Maximalfehler von + 0,5% bestimmen, wenn man das Kresol in Verdünnung $^1/_{80000}$—$^1/_{40000}$ anwendet, und so viel Bromid-Bromatlsg. hinzugiebt, dafs auf 1 Mol. 6 Atome Brom kommen, die Rk. bei eintretender Gelbfärbung des Nd. (ca. 5′) unterbricht durch KJ-Zusatz und mit diesem die Lsg. $^1/_2$ Stunde stehen läfst. — Wird an Phenol-Kresolgemischen fortgesetzt. (Österr. Chemiker-Ztg. **2**. 585—88. 15/11. 1899. Wien. Technische Hochschule.) Bassow.

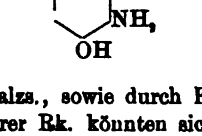
Ferdinand Henrich, *Über die Konstitution des Mononitrosoorcins.* Das *Mononitrosoorcin*, welches der Vf. bisher für das Oxim (I.) eines Oxy-para-toluchinons gehalten hat (Monatshefte für Chemie **18**. 179; C. **97**. I. 1093), ist auf Grund der folgenden Verss. und Überlegungen als ein Oxy-ortho-toluchinonabkömmling anzusehen. Der *Monomethyläther* des Nitrosoorcins entsteht durch Kochen des Nitroso-

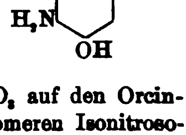
II. 

III. 

IV. 

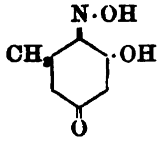
V. 

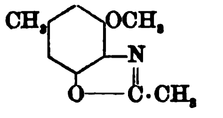
VI. 

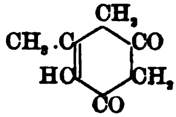
VII. 

orcins mit 3%ig. methylalkoh. Salzs., sowie durch Einw. von N_2O_3 auf den Orcinmonomethyläther (l. c.); bei letzterer Rk. könnten sich die drei isomeren Isonitrosoderivate II.—IV. bilden, denen die drei Aminophenole V.—VII. entsprechen würden. Nun giebt das Reduktionsprod. des Nitrosoorcinmonomethyläthers bei der Einw. von

Essigsäureanhydrid einen *Monoacetylaminoorcinmonomethyläther*, $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)(OCH_3)$ (Nädelchen aus verd. A.; F. 156—157°), welcher durch trockene Destillation in ein *Methoxy-μ-methyltoluoxazol* (VIII.) übergeht. Diese Verb. (nicht unangenehm riechende Kryställchen aus A.; F. 71,5—72°) bildet sich auch durch Methylieren des Oxy-μ-methyltoluoxazols (Monatshefte f. Chemie **19**. 509; C. **98**. II. 974). Die Entstehung des Anhydrokörpers, welcher durch Erhitzen mit konz. Salzs. unter Druck in salzs. Aminoorcin, Chlormethyl und Essigs. gespalten wird, beweist die benachbarte Stellung von OH und NH_2, schliefst mithin die Formeln II., bezw. V. aus. Vergleicht man ferner den Nitroorcinmonomethyläther mit den Nitrosoresorcinäthyläthern von Kietaibl (Monatshefte f. Chemie **19**. 536; C. **99**. I. 422), so zeigt sich im Aussehen, sowie in der Fähigkeit, Orthokondensationsprodd. zu liefern, während bei der Oxydation Chinone nicht erhältlich sind, eine völlige Übereinstimmung mit dem o-Derivat von Kietaibl. — Von den Formeln III. und IV.,

I. 

VIII. 

IX. 

bezw. VI. und VII. erscheinen IV. und VII. wenig wahrscheinlich, weil bei der Methylierung, sowie der Einw. von N_2O_3 das Orcin und andere 1,3-Dioxybenzole in den Nebenformen, z. B. IX. reagieren, in welchen die zwischen den beiden CO-Gruppen stehende Methylengruppe bei weitem reaktionsfähiger ist, als die andere; man wird deshalb annehmen dürfen, dafs auch in dem Monomethyläther des Orcins die zwischen CO und $C \cdot OCH_3$ befindliche Methylengruppe von N_2O_3 leichter angegriffen wird, als diejenige zwischen CO und $C \cdot CH_3$ (vgl. Henrich, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 669; Monatshefte f. Chemie **20**. 541; C. **99**. I. 922. II. 701).

Bei der Wiederholung der Verss. Kietaibl's fand der Vf., dafs der *Nitrosoresocrinmonoäthyläther* wie das Nitrosoorcin in zwei Modifikationen existiert: Intensiv dunkelgrüne Krystalle und goldglänzende Blättchen; bei 120° wandelt sich die grüne in die gelbe Verb. um. — In einer „Nachschrift" bespricht der Vf. die Beobachtungen, welche kürzlich Farmer und Hantzsch (S. 112) über das Nitrosoorcin gemacht haben, und behält sich, unter Hinweis auf seine früheren Arbeiten auf diesem Gebiete, die weitere Unters. dieser Substanz vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3419—24. 11/12. [23/11] 1899. Chem. Inst. d. Univ. Graz.) Stelzner.

Jaroslav Čečelsky, *Über ein Kondensationsprodukt des Trimethylphloroglucins.* Im Anschlufs an die Unterss. von Weidel und Wenzel (Monatshefte f. Chemie **19**. 249; C. **98**. II. 539), sowie von R. Boehm (Liebig's Ann. **302**. 171; C. **98**. II. 918) hat Vf. den durch Eisenchlorid aus Trimethylphloroglucinlsg. ausfallenden Nd. näher untersucht. Derselbe läfst sich in guter Ausbeute nach folgendem Verf. gewinnen: In die Lsg. von je 10 g Trimethylphloroglucin in 200 ccm 95 %ig. A. wird unter fortwährendem Umrühren eine wss. Lsg. von (sublimiertem) Eisenchlorid, die in 1 ccm 0,1773 g enthält, langsam in der Kälte zufliefsen gelassen, bis eine herausgenommene, mit der zehnfachen Menge W. verd. Probe mit $FeCl_3$ nicht mehr reagiert. Nach zwölfstündigem Stehen scheidet sich ein deutlich krystallinischer Körper A ab, der nach dem Entfernen der braungelben Fl. B. fast rein weifs ist. Aus den Mutterlaugen B scheiden sich auf Zusatz von W. weitere Mengen von A. ab, deren letzte Quantitäten durch Dest. der Mutterlaugen im partiellen Vakuum zunächst harzig, dann aber durch Behandeln mit KOH, H_2SO_4 und sd. A. rein gewonnen werden können. Der Körper A, den Vf. *Cedron* nennt, stellt ein Aggregat von glanzlosen,

weifsen, feinen Krystallprismen, F. 305° (unkorr.) unter Zers., unl. in W., swl. in den anderen Solvenzien, dar. Cedron, ll. in verd. NH_3, KOH und Na_2CO_3, reagiert sauer und färbt sich nicht mit $FeCl_3$. Die Analysen ergaben Zahlen, die den Formeln $C_{16}H_{18}O_6$ oder $C_{14}H_{16}O_5$ entsprachen; kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Resorcin die Zahlen 258, resp. 265,2. Vf. giebt auf Grund der Zus. der Cedronderivate der Formel $C_{16}H_{18}O_6$ den Vorzug und nimmt bei der B. des Cedrons die Abspaltung von Methylgruppen aus dem Trimethylphloroglucin an, entsprechend den Gleichungen:

$$2C_9H_{12}O_3 + 2FeCl_3 = C_{16}H_{18}O_6 + 2CH_3Cl + 2FeCl_2 \quad \text{oder}$$
$$2C_9H_{12}O_3 + 2FeCl_3 + 2H_2O = C_{16}H_{18}O_6 + 2HCl + 2CH_3OH + 2FeCl_2.$$

Kaliumverb. des Cedrons $C_{16}H_{15}O_6K_3 + 6H_2O$. B. Beim längeren Stehen einer Lsg. des feingepulverten Cedrons in verd. KOH-Lsg. im Vakuum. Aus W. völlig farblose Krystalle. — *Methyläther des Cedrons*, $C_{16}H_{17}(CH_3)O_6$. B. Beim Eintragen von 30 g CH_3J in eine Lsg. von 5 g Cedron in 50 g absolutem CH_3OH, in dem 1 g Natrium gel. war, und darauffolgendem Erhitzen der Fl. bis zum Eintreten einer neutralen Rk. Nach Abdestillieren des A. und des CH_3J wird der Rückstand, in W. gel., mit HCl versetzt, mit W. gewaschen, in sd. CH_3OH gel., nach dessen Abdunsten sich fast weifse, nadelförmige Krystalle, F. —298°, sll. in verdd. Laugen, in w. Bzl. u. w. Essigs., abscheiden. — *Acetylprod.*, $C_{16}H_{17}(C_2H_3O)O_6$. B. Beim zweistündigen Erhitzen von 5 g bei 100° getrocknetem Cedron mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat auf 150°. Beim Eintragen in W. scheidet sich eine rötliche M. aus, die, nach dem Waschen und Trocknen, in Essigäther gel., im Vakuumexsikkator kleine glänzende, weifse Prismen, F. 260° (unkorr.), unl. in W., ll. in Essigäther und Essigsäurenhydrid, liefert. — Phenylhydrazin wirkt auf Cedron nicht ein; durch schm. Alkali wird es unter B. geringer Mengen von Fettss. total verbrannt, ebenso durch Kaliumpermanganat und Chroms. — Beim vier- bis fünfstündigen Erhitzen von 1 g Cedron mit der zehnfachen Menge rauchender HJ auf 160° im Einschmelzrohr erhielt Vf. durch Ausäthern eine farblose, sirupöse M., Kp_{16}. 201—203°, im Vakuum auch krystallinisch erstarrend, von der Zus. $C_8H_{12}O$, resp. in Anbetracht ihres hohen Kp. $(C_8H_{12}O)_x$. Der in k. W. und verd. KOH-Lsg. nur swl. Körper besitzt einen an Cedernholz erinnernden Geruch. — Bei der Dest. von 1 Tl. Cedron mit 50 Tln. Zinkstaub bildet sich ein Öl, Kp. 132°, das in seinen Eigenschaften dem Mesityloxyd gleicht, aber bei der Analyse andere Zahlen lieferte. Daneben entstehen noch eine Reihe anderer harziger Zers.-Prodd. (Monatshefte f. Chemie **20**. 779—90. 30/11. [4/5.*] 1899. I. Chem. Univ.-Lab. Wien.) Roth.

Wm. Conger Morgan, *Bemerkungen über die Raumisomerie der Toluchinonoximäther.* Es ist früher (Amer. Chem. J. **20**. 761; C. **99**. I. 36) mitgeteilt worden, dafs gewisse Äther des Toluchinon-m-oxims in isomeren Formen existieren. Der Benzoyläther liefert durch fraktionierte Krystallisation aus A. zwei Verbb. vom F. 193° und 144°. Die niedriger schm. ergab beim Umkrystallisieren immer neue Portionen der hochschmelzenden Verb., so dafs der A. die Umwandlung der einen Form in die andere zu bewerkstelligen scheint. Dieselbe ist jedoch unvollkommen, denn nach mehrmaligen Krystallisationen wird eine niedrigschm. Fraktion erhalten. Dieselbe wird aber beim Erhitzen mit A. auf 120° völlig in die hochschm. Modifikation übergeführt. Das niedrigschm. Prod. mufs als labile Modifikation angesehen werden. Da beide Modifikationen auch entstehen, wenn man das Säurechlorid auf das Natriumsalz des Oxims (aus Amylnitrit und Kresolnatrium) einwirken läfst, so kann es sich nicht nur um die Beimischung einer Verunreinigung handeln, auch kann keine Strukturverschiedenheit vorliegen. Vf. stellt ferner folgende Monochlor- und Monobrombenzoyläther des Toluchinon-o-oxims dar, doch konnten hier keine Isomerien beobachtet werden.

Toluchinon-m-oximnatrium, $C_7H_6O_2NNa$. Zu einem Molekül Natriumalkoholat in wenig A. wird ein Molekül o-Kresol zugefügt und die Lsg. mit etwas mehr als der berechneten Menge Amylnitrit im Vakuum über Schwefels. verdunstet. Purpurne Krystalle aus A.; sll. in W.; zwl. in A. Zers. sich an der Luft. *Monobromtoluchinon-o-oximbenzoyläther*, $C_{14}H_{10}BrNO_3$. Aus dem früher (l. c.) beschriebenen Dibromid durch Kochen mit 75%ig. A. Lange Prismen oder dicke, monokline Platten aus A., F. 184°. *Toluchinon-o-oximbenzoylätherdichlorid*, $C_{14}H_{11}Cl_2NO_3$. Der Benzoyläther wird in wenig Chlf. gel. und trockenes Chlor eingeleitet. Weifse Krystalle aus Eg., F. 149°; wl. in A.; ll. in Chlf., Eg. *Monochlortoluchinon-o-oximbenzogläther*, $C_{14}H_{10}NO_3Cl$. Durch Kochen des Dichlorids mit verd. A. Gelbe Krystalle aus A., F. 185—193°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. (Amer. Chem. J. **22**. 402 bis 407. November [Juni] 1899. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) Posner.

R. Pschorr und **C. Sumuleanu**, *Über o-Nitrovanillin*. Von Nitroderivaten des Vanillins, $C_6H_3(CHO)^1(OCH_3)^3(OH)^4$, war bisher nur die 5-Nitroverb. von Vogl (Monatshefte f. Chem. **20**. 383; C. **99**. II. 762) bekannt. Als die Vff. *Acetvanillin*, $C_6H_3(CHO)(OCH_3)(O\cdot COCH_3)$ (Tiemann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 647) und *Vanillinmethyläther*, $C_6H_3(CHO)(OCH_3)_2$ (Tiemann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 1135), mit Salpeters. behandelten, gelang es ihnen, zu den noch fehlenden 2- und 6-Nitrokörpern zu kommen. Die Konstitution der neuen Verbb. ergiebt sich aus folgendem: Als der Nitrokörper aus Acetvanillin verseift und das so gewonnene Nitrovanillin ätherifiziert wurde, bildete sich ein Nitroäther, welcher von dem aus Methylvanillin bereiteten verschieden war; dafs die Nitrogruppe sich in beiden Äthern zum Aldehydrest in o-Stellung befindet, ergiebt sich daraus, dafs beide Nitrovanillinmethyläther die Indigork. zeigen; die Oxydation derselben führte zu zwei Nitroveratrumsäuren, $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2(COOH)$, welche identisch waren mit den von Tiemann u. Matsmoto (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 135) beschriebenen SS. Die sich vom Nitroacetvanillin ableitende Nitroveratrums. liefs sich durch $Fe(OH)_2$ in eine Aminoveratrumsäure überführen, welche identisch war mit der 3,4-Dimethoxyanthranilsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2{}^{3,4}(NH_2)^2(COOH)^1$, von Kühn (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 810; C. **95**. I. 1118); die Konstitution der letzteren S. wurde ganz sichergestellt durch Umwandlung in Hemipins., $C_6H_2(OCH_3)_2{}^{3,4}(COOH)_2{}^{1,2}$. Für das Nitroacetvanillin ist hiermit die Formel $C_6H_2(CHO)^1(NO_2)^2(OCH_3)^3(O\cdot COCH_3)^4$ erwiesen, und mithin ergiebt sich für das Nitromethylvanillin die Konstitution $C_6H_2(CHO)^1(NO_2)^6(OCH_3)_2{}^{3,4}$. Gleichzeitig ist auch die Aufklärung der Nitroveratrumss. von Tiemann u. Matsmoto erreicht.

Experimentelles. *Acetvanillin*, $C_{10}H_{10}O_4$, gewinnt man am leichtesten und nahezu quantitativ durch Lösen von Vanillin in der berechneten Menge Normalkalilauge und Durchütteln mit wenig mehr als der theoretischen Quantität in Ä. gel. Essigsäureanhydrids.—*v-o-Nitroacetvanillin*, $C_6H_2(CHO)^1(NO_2)^2(OCH_3)^3(O\cdot COCH_3)^4$, wird durch vorsichtiges Eintragen von Acetvanillin in die vierfache Menge roter rauchender Salpeters. dargestellt; lanzettförmige flache Nadeln aus A. u. W.; derbe, zu Ketten vereinigte Prismen aus Lg.; F. 85—87°; sll., aufser in k. W., Lg. PAe.; färbt sich am Licht rasch gelb. — Phenylhydrazon, $C_{16}H_{15}N_3O_5$. Rotbraune, meist sechseckige Blättchen; F. (korr.) 154°; ll. in Ä., Aceton, $CHCl_3$, Essigester, h. A., Eg. — Zur Überführung in *v-o-Nitrovanillin*, $C_6H_2(CHO)^1(NO_2)^2(OCH_3)^3(OH)^4$, wurde der Ester mit NaOH bis zur Lsg. erwärmt; Nadeln aus A., die bei 137° (korr.) schm. und sich am Licht rasch braun färben; l. in 40 Tln. sd. W.; ll. in A., Ä., Aceton, Eg., Essigester, schwerer in h. $CHCl_3$, Bzl.; wl. in k. W., h. Toluol, Lg., PAe. — Phenylhydrazon, $C_{14}H_{13}N_3O_4$. Ziegelrote Prismen, F. 161—162°. — *v-o-Nitrovanillinmethyläther*, $C_6H_2(CHO)^1(NO_2)^2(OCH_3)_2{}^{3,4}$, bildet sich durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen von in Normalkali gel. v-o-Nitrovanillin mit CH_3J auf 100°; längliche

Prismen aus A. + W., die sich am Licht langsam gelb färben; ll., außer in h. W., Lg., PAe. — Phenylhydrazon, $C_{15}H_{15}N_3O_4$. Safrangelbe, vielfach auf einander gelagerte Tafeln aus Eg., F. (korr.) 194°. — Durch Oxydieren des in der berechneten Menge Normalkali gel. Nitroäthers mit $KMnO_4$ entstand die *v-o-Nitroveratrumsäure*, $C_6H_2(COOH)^1(NO_2)^2(OCH_3)_2^{3,4}$; Nadeln aus W.; F. 202—204° (korr.); ll. in A., Ä., Aceton, h. Eg., Toluol; wl. in k. W., Bzl., Lg., PAe.; identisch mit der *Dimethylätherisonitroprotocatechusäure* von MATSMOTO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 134); gab bei der Reduktion mit $Fe(OH)_2$ in ammoniakal. Lsg. die von KÜHN (l. c.) aus Hemipinimid gewonnene *v-o-Aminoveratrumsäure*, $C_6H_2(CHO)^1(NH_2)^2(OCH_3)_2^{3,4}$. Diese in A., Eg., Aceton ll., in h. W. (1 : 200), h. Lg. oder PAe. wl. S. zeigte den korrigierten F. 184°; ihre Acetylverb., $C_{11}H_{13}NO_5$, krystallisiert aus Aceton in Nadeln vom F. 191° (korr.). — Diazotiert und mit Kupfercyanür kurze Zeit erwärmt, lieferte die Aminoveratrums., ein Nitril, welches durch Kochen mit verd. Salzs. zu *Hemipinsäure*, $C_6H_2(COOH)_2^{1,2}(OCH_3)_2^{3,4}$, verseift wurde, die, aus W. umkrystallisiert, bei raschem Erhitzen bei 177° (korr.), bei langsamem Anwärmen gegen 165° schm. — Läßt man die Einw. der konz. Salpeters. auf *Vanillinmethyläther* bei 5—10° stattfinden, so erhält man zu 70% der Theorie den *s-o-Nitrovanillinmethyläther*, $C_6H_2(CHO)^1(OCH_3)_2^{3,4}(NO_2)^6$; gelbe Nadeln aus A.; F. 132—133° (korr.); ll. in Ä., Bzl., Eg., h. A.; wl. in W., Lg. — Phenylhydrazon, $C_{15}H_{15}N_3O_4$. Kupferglänzende, rotbraune, meist vierseitige Plättchen; F. (korr.) 216—218°. — Die Oxydation des Aldehyds mit $KMnO_4$ führte zu der zweiten *s-o-Nitroveratrumsäure*, $C_6H_2(COOH)^1(OCH_3)_2^{3,4}(NO_2)^6$ von TIEMANN u. MATSMOTO; gelbliche Nadeln; F. (korr.) 188—190°; l. in 25 Tln. h. W.; ll. in Ä., A., Aceton, h. Toluol, Bzl.; unl. in Lg.; F. des Methylesters 143—144°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3405—13. 11/12. [13/11.] 1899. I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

Kurt Börner, *Die isomeren Formylphenylessigester.* Wie der Formylphenylessigsäureäthylester (W. WISLICENUS, LIEBIG's Ann. **291**. 147; C. **96**. I. 1233), so existiert auch der Methylester in zwei, in einander überführbaren Formen, von denen die mit $FeCl_3$ und Phenylisocyanat reagierende Enolform (α-Ester) bei 40—42°, die Aldoform (β-Ester) bei etwa 72—74° schm. Eine Unterscheidung der beiden Formen vermittelst Hydrazinen ist, ebenso wie beim Äthylester, nicht möglich.

Die beiden Formen des Äthylesters liefern, abweichend vom Acetessigester, mit Benzalanilin unter Abspaltung von Benzaldehyd zunächst wohl Anilidophenylacrylsäureester $C_6H_5NHCH:C(C_6H_5)COOC_2H_5$, der beim Erhitzen unter Abspaltung von A. das gleiche β-Phenyl-γ-oxychinolin giebt, das aus der Enolform und Anilin entsteht; bei Anwendung von Toluidin, Xylidin bilden sich Homologe desselben. Beim Erwärmen mit 50%iger H_2SO_4 erleidet der α-Äthylester Spaltung in CO_2 u. Phenylacetaldehyd (resp. B. von β-Phenylnaphtalin). Die Aldoform lagert HCN unter B. eines Nitrils an, doch ist die Rk. zur Unterscheidung nicht zu verwerten.

Außer den bekannten beiden Isomeren ist neuerdings beim Fällen bis auf Gefriertemperatur abgekühlter Lsgg. der Na.-Verb. des α-Esters und H_2SO_4 eine dritte (γ-Ester) Form, F. gegen 100°, des Äthylesters gefunden worden; es ist nicht ausgeschlossen, daß der β-Ester eine Molekularverb. von α- und γ-Ester ist.

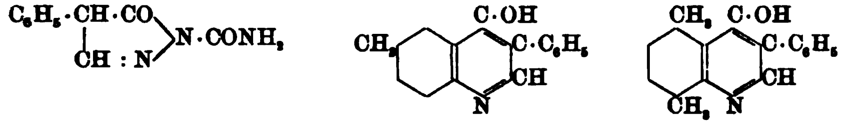
Formylphenylessigsäuremethylester (CLAISEN, LIEBIG's Ann. **281**. 398; C. **94**. II. 868). *α-Ester (Oxymethylenphenylessigsäuremethylester)*, $CH(OH):C(C_6H_5)\cdot COOCH_3$. Krystalle, F. 40—42°, Kp_{10}. 121°, Kp_{14}. 130,5°, sll. in organ. Lösungsmitteln. Giebt mit $FeCl_3$ blauviolette Färbung, wandelt sich nicht spontan in β-Ester um. — Natriumverb., $C_{10}H_9O_3Na$, F. 80°, fast unl. in Ä. — Mit Cu-Acetat in methylalkoh. Lsg. entstehen die Cu-Verbb. $[CH_3O_2C\cdot C(C_6H_5):CHO_2]Cu$, hellgrüne Nadeln (+ $2CH_3OH$), F. 194—196° (Zers., bei 190° Bräunung), u. $CH_3O_2C\cdot C(C_6H_5):CHO\cdot Cu\cdot OCH_3$, mkr. vierseitige Tafeln, zers. bei 204°. — *Phenylurethan*, lange, farblose Nadeln (aus h. A.), F. 133—134°. — *β-Ester (Formylphenylessigsäuremethylester*, $HOC.CH(C_6H_5).COOCH_3$.

Aus der Na-Verb. des α-Esters und eiskalter verd. H_2SO_4. Feine Nädelchen (aus Bzl.), F. 72—74°, ll. in A., Ä., schwieriger in Bzl.; wandelt sich beim Stehen unter teilweiser Verflüssigung in α-Ester um und reagiert nur in geringem Maſse mit Phenylisocyanat.

Beide Formen des Methylesters geben: *Phenylhydrazon*, leicht hellbraune Prismen (aus A.), F. 116—117°, geht beim Erhitzen auf 180° in 1,4-Diphenylpyrazolon über; *Diphenylhydrazon*, $C_{22}H_{20}N_2O_2$, weiſse Nädelchen, F. 86—87°; *Semicarbazon*, Krystalle (aus W.), F. 159—160°.

Formylphenylessigsäureäthylester. Semicarbazon. Nadeln (aus W.), F. 130—131°; geht bei 170° unter Abspaltung von A. in *1-Carbamido-3-phenyl-5-pyrazolon* (I.), hellgelbe Nädelchen (aus abs. A.), F. 228—230°, über. — *Diphenylhydrazon*, $C_{23}H_{22}N_2O_2$. Prismen oder Rhomben (aus PAe.), F. 105—107°.

I. II. III.



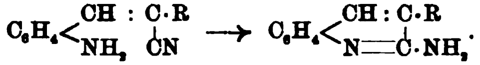
β-Phenyl-γ-oxychinolin. B. beim Erhitzen des durch Abspaltung von Benzaldehyd aus beiden Formen des Esters und Benzalanilin, resp. aus α-Ester und Anilin entstehenden Kondensationsprod. auf 260°; fast farblose Nädelchen (aus A.), F. 255—257°. — *Methyl-β-phenyl-γ-oxychinolin* (II.), weiſse, seideglänzende Nädelchen (aus A.), F. über 310°, und *Dimethyl-β-phenyl-γ-oxychinolin* (III.), gelblich weiſse Nadeln (aus Äthylacetat), F. 254—256°, entstehen beim Erhitzen der Kondensationsprodukte aus α-Formylphenylessigsäureäthyl-, im zweiten Falle auch -methylester, mit p-Toluidin und p-Xylidin. — *Nitril*, $C_2H_5O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH)CN$. B. aus β-Äthylester und wasserfreier HCN; groſse, weiſse Prismen (aus h. A.), F. 127—128°. Giebt beim Verseifen mit KOH Ameisens. und Phenylessigsäure. (Inaug.-Diss. Würzburg **1899**. 1—76; Sep. v. Vf.) HELLE.

M. Delépine und **P. Rivals**, *Über Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Salicylhydramid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 939—43. 20/11. 1899. — C. **99**. II. 827.) HESSE.

Marcel Delépine, *Über die Metallderivate des Salicylhydramids.* Die Formeln, welche ETTLING (LIEBIG's Ann. **35**. 241) dem von ihm dargestellten Kupfer- und Eisensalicylhydramid gegeben hat, scheinen nicht richtig zu sein. Man sollte diesen Verbindungen lieber die Formeln von Salicylimiden geben, von denen SCHIFF (LIEBIG's Ann. **150**. 197) die Cu-Verbindung, $Cu(O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot R)_2$, beschrieben hat. Die B. der folgenden Verbindungen spricht für diese Auffassung. Kupfermethylsalicylimid, $Cu(O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH_3)_2$, entsteht, wenn eine alkoh. Lsg. von Salicylaldehyd zu einer alkoh. Lsg. von Kupferacetat in Methylamin gegeben wird, oder besser, wenn eine konz. wss. Kupferacetatlsg. zu einer alkoholischen Lsg. von *Methylsalicylimid* gefügt wird, welches bei Einw. von Methylamin auf Salicylaldehyd in Form eines gelben Öles erhalten wird. In beiden Fällen entsteht das Cu-Salz in Form dunkelgrüner Nadeln, F. 175°. — Das Cu-Salz des *Benzylsalicylimids*, $Cu(O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, wird erhalten, wenn Kupferacetatlsg. zu der alkoh. Lsg. der bei Einw. von Benzylamin auf Salicylaldehyd entstehenden gelben Öles gegeben wird, olivgrüne Nadeln, F. 204°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 943—45. 20/11. 1899.) HESSE.

R. Pschorr u. **O. Wolfes**, *Umlagerungen von o-Amino- und o-Nitrozimmtsäurenitrilen.* Von PSCHORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1289; C. **98**. II. 213) ist nach-

gewiesen worden, dafs α-Aryl-o-aminozimmtsäurenitrile in alkal. Lsg. in α-Amino-β-arylchinoline übergehen:

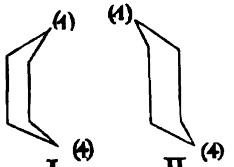


Die gleiche Rk. tritt auch in sauren Fll. ein, denn die Reduktion von α-Phenyl-o-nitrozimmtsäurenitril mit Sn + HCl in A. ergab salzs. α-Amino-β-phenylchinolin, und analog verhielten sich die α-p-Nitro- und p-Methoxyphenylderivate. Salpetrige S. wirkt auf die α-Aminochinoline erst in der Wärme ein, indem sie dieselben in Carbostyrile verwandelt. Diese Carbostyrile lassen sich auch aus den entsprechenden o-Aminozimmtss. durch wasserentziehende Mittel — am besten Essigsäureanhydrid mit einer Spur konz. Schwefels. — darstellen. Bei Verss., das o-Nitro-α-phenylzimmtsäurenitril zu verseifen, ergab sich, dafs dasselbe von SS. auch in der Wärme nicht verändert wird, während alkoh. KOH es in lebhafter Rk. unter Abspaltung von HCN in Benzoylanthranils., $C_6H_5CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, überführt.

Das *α-p-Methoxyphenyl-o-nitrozimmtsäurenitril*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot OCH_3) \cdot CN$, wurde nach dem Verf. von V. Meyer (Liebig's Ann. **250**. 124; C. **89**. I. 378) aus p-Methoxybenzylcyanid u. o-Nitrobenzaldehyd dargestellt; verfilzte, gelbe Nadeln aus Toluol oder A., F. 162° (korr.); unzers. sublimierbar; l. in ca. 260 Tln. sd. A. oder 120 Tln. sd. Toluol, etwas schwerer in $CHCl_3$ und Ä.; fast unl. in W., Lg. — *α-Amino-β-p-methoxyphenylchinolin*, $C_9H_5N(NH_2)(C_6H_4 \cdot OCH_3)$, aus dem Nitril und Sn + HCl in A.; Nadeln aus A., F. 151—152° (korr.); zeigt in der Hitze den für Aminochinoline charakteristischen stechenden Geruch; l. in ca. 35 Tln. sd. A., leichter in Nitrobenzol, Toluol, schwerer in Aceton, $CHCl_3$, Ä.; swl. in Lg., W. — Das Nitrat (F. 207°), Chlorhydrat (F. 226°) u. Sulfat (F. 228°) bilden in W. wl. Nadeln. — Pt-Salz. Verzweigte, in W. swl., gelbe Nadeln, die sich bei 240° zers. — Pikrat. Gelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 256°. — *β-p-Methoxyphenyl-α-carbostyril*, $C_9H_5N(OH)(C_6H_4 \cdot OCH_3)$, aus der Aminoverb. und salpetriger S. in Essigs.; Nadeln aus A., F. (korr.) 259°; wl. in rauchender Salzs. und verd. NaOH; l. in ca. 110 Tln. h. A., leichter in Nitrobenzol, Eg., Toluol, Aceton, schwerer in Ä.; wurde auch durch kurzes Erwärmen von α-p-Methoxyphenyl-o-aminozimmts. mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und wenigen Tropfen konz. Schwefels. erhalten. — Das von Pschorr (l. c.) aus o-Acetaminobenzaldehyd und Benzylcyanid in 10%iger Na-Alkoholatlsg. erhaltene *α-Amino-β-phenylchinolin*, $C_9H_5N(NH_2)(C_6H_5)$, entstand auch bei der Reduktion des α-Phenyl-o-nitrozimmtsäurenitrils von Frost (Liebig's Ann. **250**. 160; C. **89**. II. 379). — Durch Erhitzen mit A. u. rauchender Salzs. auf 100° ging das α-p-Nitrophenyl-o-acetaminozimmtsäurenitril quantitativ in *α-Amino-β-p-nitrophenylchinolin*, $C_9H_5N(NH_2)(C_6H_4 \cdot NO_2)$, über, F. 258°. — Die *Benzoylanthranilsäure*, $C_{14}H_{11}NO_3$, bildete sich beim vorsichtigen Erwärmen des α-Phenyl-o-nitrozimmtsäurenitrils mit alkoh.-wss. KOH; Nadeln aus A., F. 181° (korr.); wird von 25%iger Schwefels. bei 160° in CO_2, Anilin und Benzoës. zerlegt. — *Methylester*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$. Nadeln aus A., F. 101,5°. — *Anisylanthranilsäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, aus α-p-Methoxyphenyl-o-nitrozimmtsäurenitril mittels alkoh. KOH und aus Anthranils. + Anisylchlorid nach Schotten-Baumann gewonnen; Spiefse aus A., F. 232° (korr.); l. in etwa 10 Tln. sd. A., Eg. oder Aceton, etwas schwerer in Nitrobenzol, Toluol, Ä.; wl. in $CHCl_3$; fast unl. in W., Lg. — Ag- und Cu-Salz bilden farblose, bezw. grüne rechteckige Blättchen; Pb-Salz, kurze Prismen; Ba-Salz, ll. Nadeln. (Ber. Dtsch. chem Ges. **32**. 3399—3405. 11/12. [17/11.*] 1899. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Alfred Werner und **H. E. Conrad**, *Über die optisch aktiven Transhexahydrophtalsäuren.* Wie H. Sachse (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1363; Z. physik. Ch. **10**.

228; C. **90.** II. 90; **92.** II. 825) entwickelt hat, lassen sich für das *Hexamethylen* die räumlichen Formeln I. und II. ableiten, welche der Bedingung genügen, daſs die zum Ringschluſs verwendeten Valenzen senkrecht aufeinander stehen. Diese räumlichen Formeln lassen nun schon für Mono- und Disubstitutionsprodd. des Hexamethylens gewisse Isomerien zu, welche bei ebener Lagerung der Hexamethylenkohlenstoffatome sich nicht zeigen sollten. Während z. B. für die *Hexahydrophtalsäure*, $C_6H_{10}(COOH)_2^{1,2}$, bei planer Anordnung der Ringkohlenstoffatome nur dann eine Spiegelbildisomerie, mithin eine Spaltbarkeit in optisch aktive Komponenten, zu erwarten ist, wenn die dem Typus der Traubens. entsprechende *trans*-Säure vorliegt, so sollte bei einer Lagerung des Hexamethylenrings in zwei Ebenen auch die *cis*-Säure spaltbar sein. Die experimentelle Prüfung der Hexahydrophtalss. ergab nun, daſs die *trans*-Modifikation relativ leicht mittels der Chininsalze zerlegt werden konnte, während Verss. mit verschiedenen optisch aktiven Basen bei der *cis*-Form ein negatives Resultat lieferten. Die Vff. schlieſsen deshalb, daſs die Annahme stabiler räumlicher Lagerungen der Hexamethylenkohlenstoffatome nicht sehr wahrscheinlich ist. — Die Darst. der beiden Hexahydrophtalss. erfolgte nach der Vorschrift von BAEYER (LIEBIG's Ann. **258.** 214; C. **90.** II. 435). Die *r*-*trans*-S. schied mit 2 Mol.-Gew. Chinin in A. ein gut krystallisiertes neutrales Salz der *d*-Form ab, das zwischen 195—205° schm., während das saure Salz der *l*-*trans*-Modifikation in Lsg. blieb und schlieſslich aus A. ebenfalls krystallisiert erhalten wurde. Durch Zerlegen der Chininsalze mit verd. Schwefels. wurden die *aktiven* SS. als fein krystallinische Pulver erhalten, welche, rasch erhitzt, bei 179 bis 183° schm. und im W. weit löslicher waren, als die *r*-S., deren F. bei 215° liegt. — $[\alpha]_D = +18{,}2°$, bezw. 18,5°. — Die neutralen Salze der *r*-S. sind sll. und wenig krystallisationsfähig; die aktiven SS. dagegen lieferten mit 1 Mol.-Gew. Alkali in Nadeln krystallisierende Salze, deren Zus. jedoch keine konstante war; die spez. Drehung der neutralen Na-Salzlsgg. nahm mit abnehmender Konzentration zu. — *Anhydride*, $C_8H_{10}O_3$. Durch Anwärmen mit 4 Tln. Acetylchlorid gingen die aktiven SS. leicht in die Anhydride über; groſse sechsseitige Tafeln aus Essigester; F. 164°; wl. in Ä.; ll. in Aceton; die spez. Drehung (ca. 76°) ist weit gröſser, als diejenige der zugehörigen SS. und von entgegengesetztem Vorzeichen. — Das Anhydrid der *r*-S. krystallisiert in Nadeln von F. 140°. — *Dimethylester*, $C_6H_{10}(COOCH_3)_2$, dargestellt durch dreistündiges Kochen der SS. mit $3^1/_2$ %ig. methylalkoh. Salzs.; beide Ester sind Öle, das Derivat der *l*-S. besitzt einen ziemlich starken Geruch. Die Ester erstarrten in der Kältemischung, schm. aber bei — 5° wieder und zeigten $[\alpha]_D = +28{,}7°$, bezw. $-29{,}6°$. F. des *r*-Esters: + 33°. — Die *Monomethylester*, $HOOC \cdot C_6H_{10} \cdot COOCH_3$, lieſsen sich durch kurzes Kochen der Anhydride mit Methylalkohol bereiten. Der Ester der *r*-S. schied sich aus Bzl.+Lg. in sternförmig gruppierten Krystallen vom F. 96° ab; l. in Alkalihydroxyden und -carbonaten; ll. in A., Ä., Aceton, Bzl.; unl. in W. — Die aktiven Esterss. bildeten durchsichtige Nadeln vom F. 39°; $[\alpha]_D = +26{,}5°$, bezw. $-24{,}8°$. — *Monoamid der r-S.*, aus dem Anhydrid und trocknen NH_3 in wenig Aceten; körnige Krystalle aus Aceton; F. 196°; fast unl. in W., Bzl., Lg., $CHCl_3$, Essigester; wl. in Ä.; unl. in Alkalien. — Bei Spaltungsverss. mit der *cis-Hexahydrophtalsäure* wurden das Chininsalz, $C_{28}H_{36}N_2O_6$, in flachen runden Krystallaggragaten, das Chinchoninsalz als Krystallm. und das Coniinsalz, $C_{16}H_{29}O_4N$, aus Essigester ebenfalls krystallinisch erhalten. Die Zerlegung der Salze lieferte immer nur die inaktive S. zurück, deren K-Salz, $C_8H_{11}O_4K + 3H_2O$, sich in Gestalt kleiner Nadeln abschied. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 3046—55. 27/11. [Oktober]. 1899. Univ. Zürich.) STELZNER.



I II

L. **Tschugaeff**, *Über eine neue Methode zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe.* AA. werden, wie bekannt, in die zugehörigen ungesättigten KW-stoffe übergeführt, indem man sie verestert und aus dem Ester dann 1 Mol. S. abspaltet; bei dieser Rk. ließen sich jedoch bisher Umlagerungen oder weitergehende Veränderungen des primären Prod. in vielen Fällen nicht vermeiden. Es gelingt aber, den Prozeß in recht glatter Weise auch bei zu Umlagerungen geneigten Verbb., z. B. der Terpenreihe, durchzuführen, wenn man die AA. in *Xanthogensäureester* überführt und letztere dann trocken destilliert. Die Xanthogenate, $C_nH_{2m-1}\cdot O\cdot CS\cdot SR$, zerfallen unter gewöhnlichem oder schwach vermindertem Druck schon bei relativ niedriger Temperatur in ungesättigte KW-stoffe, C_nH_{2m-2}, Kohlenoxysulfid, COS, u. Merkaptane, R·SH, bezw. in CS_2 und AA. Weniger gut lassen sich für diese Rk. auch die durch Einw. von Jod auf xanthogensaure Salze entstehenden Dixanthogenderivate $C_nH_{2m-1}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_nH_{2m-1}$ verwenden, welche sich in ungesättigte KW-stoffe, AA., CSO, CS_2 und S spalten. Die Reinigung der Olefine ist durch Destillieren über Na oder Kochen mit Na leicht zu erzielen. — Das neue Verf. wurde zur Überführung von *Menthol*, $C_{10}H_{19}\cdot OH$, in *Menthen*, $C_{10}H_{18}$, wie folgt verwendet. In eine sd. Lsg. von 100 g Menthol in 60—70 g Toluol trägt man allmählich 16 g Na ein und erhält 20 Stunden im Sieden; die von etwas Na abgegossene Fl. vermischt man mit 250 ccm absol. Ä. und unter Kühlung mit etwas mehr, als der theoretischen Menge CS_2. Die so gewonnene hellbraune Lsg. des Na-Salzes versetzt man in der Kälte mit der theoretischen Menge Jodmethyl, läßt die ziemlich lebhafte Rk. ablaufen und erwärmt dann nach einige Stunden. Nach dem Zumischen von W. wird hierauf die obere Schicht durch Destillation unter gewöhnlichem, zuletzt unter vermindertem Druck von Ä. und Toluol befreit. Der Rückstand lieferte, aus A. umkrystallisiert, den *Menthylxanthogensäuremethylester*, $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS\cdot SCH_3$, in bei 39° schm. Nädelchen, die unl. in k. W., sonst meist ll. waren. Bei der trockenen Destillation gab der Ester als Hauptprodd. Menthen und Methylmerkaptan; als die gelbliche, übel riechende Fl. mehrmals über Na destilliert, bezw. 1—2 Stunden mit Na gekocht wurde, resultierte äußerst reines *Menthen*; Kp. 167—168°; $D^{20}{}_4$. 0,8132; $[\alpha]_D$ = ca. + 115,5°. Der aus l-Methol bisher nur mit einem spez. Drehungsvermögen von 0 bis etwa + 60° erhaltene KW-stoff lieferte nach SICKER und KREMERS (Amer. Chem. J. **14**. 291; C. **92**. II. 479) eine bei 128° schm. Nitrosylchloridverb. mit $[\alpha]_D$ = + 32,77°, während URBAN und KREMERS (Amer. Chem. J. **16**. 395; C. **94**. II. 239) bei einem von ihnen erhaltenen Präparat eine spez. Drehung von nur + 13,76° festgestellt haben. Das durch Destillation des *Menthyldixanthogenats*, $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS_2\cdot CS_2\cdot O\cdot C_{10}H_{19}$, welches bei der Einw. von Jod auf Natriummethylxanthogenat in Ä. in sehr schönen strohgelben Krystallen gewonnen wurde, dargestellte Menthen sd. ebenfalls bei 167—168°, besaß aber ein etwas geringeres spezifisches Drehungsvermögen ($[\alpha]_D$ = + 111,56°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3332—35. 11/12. [20/11.] 1899. Chem. Lab. d. bakteriol. Inst. d. Univ. Moskau.) STELZNER.

E. E. **Blaise** u. G. **Blanc**, *Über die Aminocampholene.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 973—78. 20/11. 1899. — C. **99**. II. 385.) HESSE.

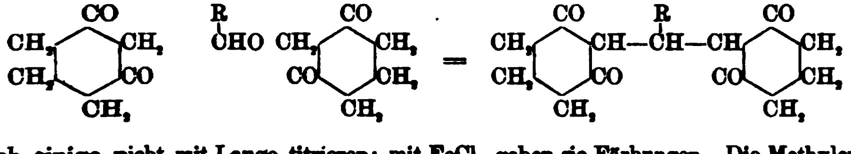
E. E. **Blaise** und G. **Blanc**, *Über das Camphenylon.* Um die von JAGELKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1498; C. **99**. II. 207) dargestellte Camphoceens. mit der isomeren Isolauronols. zu vergleichen, haben Vff. die Nitrile beider SS. zu dem entsprechenden Amin reduziert. Das durch Reduktion des Isolauronolsäurenitrils entstehende Aminodihydrocampholen wurde früher bereits beschrieben. Die Darst. des *Camphenylons*, $C_9H_{14}O$ (JAGELKI l. c.) haben Vff. in der Weise vereinfacht, daß sie die nitrosen Dämpfe direkt auf Camphen bei 0° einwirken ließen, wobei der KW-stoff zu einer grünen Fl. schm. Wenn 1 Mol. N_2O_4 von 1 Mol. Camphen absorbiert ist, beginnt unter Entw. von Stickoxyd- und Wasserdämpfen eine sehr lebhafte Rk. Der

Rückstand wird mit KOH 5 Stunden gekocht, das Camphenylon mit Wasserdämpfen destilliert und durch Überführung in das *Camphenylonsemicarbazon*, F. 224°, gereinigt. — Das *Camphenylonoxim*, durch Lsg. des rohen Oxims in HCl, Ausäthern der Lsg. mit Ä. und Ausfällen gereinigt, hat F. 109—110°, giebt bei Einw. von Acetylchlorid *Camphoceensäurenitril*, stark und eigentümlich riechende Fl., Kp. 220–230°, und gleichzeitig ein *Isocamphenylonoxim*, F. 165°.

Die durch Behandeln mit A. und Na bewirkte Reduktion des Camphoceensäurenitrils führt zur B. der *Base* $C_9H_{15}NH_2$, Kp. 204—205°. — Chlorhydrat, F. 225° (Zers.), ll. in W., wl. in A. — Chloroplatinat, gelbes Pulver, unl. in W. und A. — Der *Harnstoff* $C_9H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ krystallisiert in Blättchen, F. 118°, swl. in k. Bzl., *ll.* in h. Bzl. — Das *Oxamid der Base* $C_9H_{15}NH_2$ krystallisiert in Nadeln, F. 148°, swl. in absol. A. — In den Mutterlaugen des Chlorhydrats der Base findet man das Chlorhydrat einer isomeren *Base* $C_9H_{15}\cdot NH_2$, Kp. 195°, welches bei 175—176° schm. Das Oxamid der isomeren Base hat F. 106—107°. — Das Pikrat schm. bei 178°. Aus diesen Daten ergiebt sich, dafs die bei der Reduktion des Camphoceensäurenitrils entstehenden Basen wesentlich verschieden sind von dem Dihydroaminocampholen und dem α- und β-Aminocampholen. Das Camphenylon und seine Derivate enthalten also nicht mehr den Trimethylcyklopentanring, welcher bei den Formeln der Campherreihe angenommen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 886—89. [27/11.* 1899.].) HESSE.

Fr. Fichter und **E. Katz**, *Über das ätherische Öl der Pappelknospen.* Ein von SCHIMMEL & Co. bezogenes „*Pappelöl*" zerfiel bei der Destillation unter 12—14 mm Druck in: 1. einen kleinen Vorlauf, in welchem sich der angenehme Duft des Öls zu konzentrieren schien, 2. die Hauptfraktion, das Pappelölterpen, und 3. bei etwa 170 bis 200° übergehende, in der Vorlage butterartig erstarrende Anteile, welche ein Gemenge homologer Paraffine (etwa mit C_{24}) sind. — Das *Pappelölterpen* ist vor 30 Jahren von PICCARD auf Grund einer Dampfdichte-Bestimmung nach DUMAS für ein Diterpen angesehen worden; in der That ist es jedoch ein Gemisch von *Humulen*, $C_{15}H_{24}$, mit einem anderen Sesquiterpen. Kp_{12}. 132—137°; Kp_{760}. 263—269°; D_4^{15}. 0,8926; $[\alpha]_D = +10°\,48'$ (bei 22° im 2 dcm-Rohr, unmittelbar nach der Destillation). — Durch Darst. des Nitrochlorids, Nitrolpiperidins, Nitrolbenzylamins, Nitrosats und Nitrosits (blaue und farblose Modifikation) liefs sich das *Humulen* sicher identifizieren, u. zwar dürfte hier eine aktive Modifikation des von CHAPMAN (J. Chem. Soc. London **67**. 55. 780; C. **95**. I. 223; II. 494) aus dem Hopfenöl isolierten inaktiven Terpens vorliegen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3183—85. 27/11. [15/11.] 1899. Univ.-Lab. Basel.) STELZNER.

D. Vorländer, *Hydrierte Derivate des Diphenyl- und Triphenylmethans.* Die durch Kondensation zweier Mol. eines Hydroresorcins (Hydrores. = Dihydroresorcin) mit 1 Mol. Aldehyd entstehenden *Alkylidenbisydroresorcine* sind in ihrem Verhalten sowohl den 1,5-Diketonen, als auch den Diphenyl- und Triphenylmethanderivaten ähnlich; sie sind zumeist einbasische SS. und enthalten, wie z. B. Methylenbishydroresorcin, mindestens ein Enol. Sodalsg. neutralisieren sie nicht vollständig, auch lassen



sich einige nicht mit Lauge titrieren; mit $FeCl_3$ geben sie Färbungen. Die Methylenverbb. zeigen Unterschiede in den Schmelz- und Zersetzungspunkten wie Homologe, während die Benzalverbb. sich abweichend verhalten.

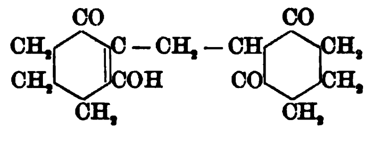
Durch Einw. wasserentziehender Mittel, wie Eg., Acetanhydrid, konz. H_2SO_4, oder beim Schmelzen entstehen farblose Anhydride, *Oktohydroxanthendione*, die beim Erhitzen mit W. oder durch Einw. von Lauge in Alkylidenbishydroresorcine zurückverwandelt werden. Die Hydroxanthendione, die in Alkalien unl. sind und mit $FeCl_3$ nicht reagieren, können auch durch Erhitzen einer, selbst nicht im mol. Verhältnis hergestellten Mischung der Aldehyde und Hydroresorcine mit Eg. im Wasserbade erhalten werden. (Das *Benzalphenylhydroresorcin* von VORLÄNDER u. ERIG, LIEBIG's Ann. **294**. 310; C. **97**. I. 586, ist das betr. Hydroxanthenderivat.) Ähnlich wie die Aldehyde, aber schwieriger, reagiert Aceton.

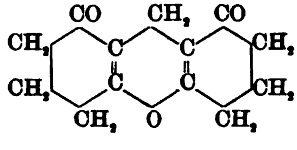
Sowohl die Alkylidenbishydroresorcine als auch die Hydroxanthendione gehen beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 in Ketonderivate des *Dekahydroacridins* über, gelbe, in Lsgg. fluoreszierende, hochschm. Substanzen von sehr schwach basischem Charakter. Aus Dekahydroakridindion bildet sich durch HNO_3 oder bei trockener Destillation eine Ketobase, wahrscheinlich *Oktohydroakridindion*; beide Hydroakridindione geben bei der Dest. mit Zn-Staub Akridin, auch Phenyldekahydroakridindion liefert Akridin und nicht Phenylakridin.

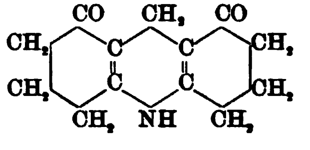
Kochendes Barytwasser spaltet das Methylenbishydroresorcin zu einen zweibas. Monoketons. $C_{12}H_{18}O_5$ auf, die mit $FeCl_3$ keine Färbung giebt; eine andere, ebenfalls zweibas. S., $C_{13}H_{18}O_5$, wird durch längere Einw. k. alkoh.-wss. KHO auf Methylenbishydroresorcin erhalten; sie reagiert mit $FeCl_3$ und geht durch Kochen mit Barytw. in die aus Methylenbishydroresorcin durch Barytw. direkt sich bildende S. über.

D. Vorländer und **F. Kalkow**, Die Formaldehydverbindungen des Hydroresorcins. *Methylenbishydroresorcin* (I). (VORLÄNDER, LIEBIG's Ann. **294**. 271; C. **97**. I. 545; Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1802; C. **97**. II. 482.) B. direkt aus Resorcin, das in mit $NaHCO_3$ versetzter, zum Sieden erhitzter wss. Lsg. unter stetem Einleiten von CO_2 mittels NaHg reduziert und nach Entfernung des unveränderten Resorcins und schwachem Ansäuern mit Formalinlsg. ohne Kondensationsmittel kondensiert wird. Blendend weiße Tafeln oder Prismen (aus A.) F. 132°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in PAe. und sd. W. Färbt sich mit $FeCl_3$ braun. — Natriumsalz, $C_{13}H_{15}O_4Na + 2H_2O$. Aus Methylenbishydroresorcin und NaOH in alkoh.-wss. Lsg.; Prismen, ll. in W. und A.

Oktohydroxanthendion (II). B. beim mehrstündigen Kochen von Methylenbishydroresorcin mit Acetanhydrid. Flache farblose Prismen (aus sd. W.) F. 163°, ll. in A., Aceton, Bzl., wl. in k. W. Geht beim Erhitzen mit W. auf 130° wieder in Methylenbishydroresorcin über. — *Oxim*, $C_{13}H_{14}O_3 + 3NH_2OH - 3H_2O$. Mkr. Krystalle, F. gegen 300°, kaum l. in W., A., Bzl., Chlf., Ä.

I. 

II. 

III. 

Dekahydroakridindion (III). Entsteht aus Methylenbishydroresorcin, resp. Hydroxanthendion und konz. alkoh. oder wss. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100°. Feine gelbe Nadeln (aus A.), F. oberhalb 300° (Zers.), wl. in A., Bzl., Chlf., Ä., sd. W., ll. in h. Eg. Giebt mit Pikrins., Chroms. oder $PtCl_4$ keine Ndd. Bei

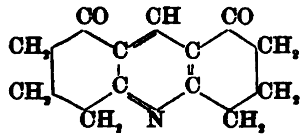
der Dest. mit Zn-Staub in H-Atmosphäre entsteht Akridin, wahrscheinlich aber auch etwas Hydroakridin.

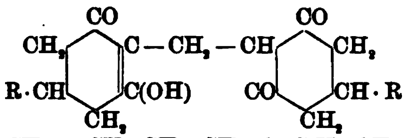
Oktohydroakridindion (IV). B. aus der Dekahydroverb. durch Einw. von HNO_3 in der Kälte; weifse Nadeln (aus Bzl. und PAe.), F. 140—142°, l. in Ä., Bzl., Chlf., ll. in W.; die Lsgg. fluoreszieren nicht und werden durch Pikrins., Chroms., $PtCl_4$ nicht gefällt. Giebt bei der Dest. mit Zn-Staub Akridin. — *Monoxim* F. gegen 250° (Zers.. Gasentw.; oberhalb 200° Bräunung). — Vielleicht die gleiche Ketonbase $C_{13}H_{13}NO_2$ entsteht bei der trockenen Dest. des Dekahydroakridindions; flache Nadeln (aus sd. W. oder Bzl. u. PAe.) F. 144°; Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}NO_2HCl$, farblose Nadeln, ll. in W. — *Monoxim* F. gegen 280° (Zers., vorher Braunfärbung).

Ketonsäure, $C_{13}H_{18}O_5$, beim Erhitzen des Methylenbishydroresorcins mit Barytw. oder konz. Sodalsg. entstehend. Blätter (aus Ä.), F. etwa 77°, sll. in Ä. A., Chlf., l. in W., kaum l. in CS_2 und PAe. Färbt sich nicht mit $FeCl_3$. — Bariumsalz, $C_{13}H_{16}O_5Ba$, ll. in W. — Silbersalz $C_{13}H_{16}O_5Ag_2$, weifser Nd. — *Oximsäure*, flache Nadeln oder schmale Blättchen (aus sd. W.), F. 159° (vorher sinternd). — *Semicarbazonsäure*, farblose, flache Nadeln (aus A. u. W.), F. 218° (Gasentw.). — *Diäthylester*. Ölig, Kp_{24}. 235—240°.

Isomere Ketonsäure, $C_{13}H_{18}O_5$, durch Spaltung des Methylenbishydroresorcins mit KOH in alkoh.-wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Kurze, dicke Prismen, (aus W.) ein Mol. H_2O enthaltend, F. wasserfrei etwa 67°, ll. in A., Aceton, Chlf., Eg. und h. W., kaum l. in Bzl., CS_2, PAe. Giebt mit $FeCl_3$ Braunfärbung, zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100—110° und liefert keine in W. wl. Semicarbazons. Wandelt sich beim Kochen mit Barytwasser in die erstgenannte Säure $C_{13}H_{18}O_5$ um.

Methylenbismethylhydroresorcin (V.) (Knoevenagel. Liebig's Ann. **289**. 171 C. **96**. I. 311; Vorländer und Kalkow. Ber. Dtsch. chem Ges. **30**. 1802; C. **97** II. 482). Weifse Nadeln (aus A.), F. 152°. Braunfärbung mit $FeCl_3$.

IV. 

V. 

($R \cdot CH = CH_2 \cdot CH$, $(CH_3)_2C$, $C_6H_5 \cdot CH$.)

Methylenbisdimethylhydroresorcin (V.) (Liebig's Ann. **294**. 316; C. **97**. I. 587) F. 187—188°; swl. in W., daher zum Nachweis von Formaldehyd geeignet. — *Methylenbisphenylhydroresorcin* (V.) Aus Phenylhydroresorcin und Formaldehydlsg. Weifse Nadeln (aus A.), F. etwa 212°. — *Diphenyloktohydroxanthendion*, $C_{25}H_{22}O_3$. B. aus den Methylenverb. und Eg. bei Wasserbadtemperatur; lange Nadeln (aus absol. A.), F. 225—226°. — *Tetramethyloktohydroxanthendion*, $C_{17}H_{22}O_3$. Entsteht beim Erwärmen einer Lsg. von Methylenbisdimethylhydroresorcin in konz. H_2SO_4 oder Acetanhydrid prismatische Krystalle (aus A.), F. 171. Giebt mit NH_3 *Tetramethyldekahydroakridindion*. — *Pentamethyloktohydroxanthendion*, $C_{18}H_{24}O_3$, farblose Tafeln oder sechsseitige Blättchen (aus A.), F. 174°, und *Äthyltetramethyloktohydroxanthendion*, $C_{19}H_{26}O_3$, prismatische Krystalle (aus A.), F. 139°, bilden sich beim Erhitzen von Dimethylhydroresorcin mit Acet-, resp. Propionaldehyd und Eg; bei Verwendung von Aceton entsteht *Hexamethyloktohydroxanthendion*, $C_{19}H_{26}O_3$, Krystalle (aus A.), F. 245°.

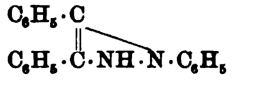
D. Vorländer und **O. Strauss**, Verbindungen der Hydroresorcine mit aromatischen Aldehyden. *Benzalbishydroresorcin*, $C_{19}H_{20}O_4$. Aus Hydroresorcin und Benzaldehyd, farblose schmale Blättchen, (aus sd. A.) F. gegen 208° (Zers.). Giebt mit $FeCl_3$ bräunliche Färbung. — *Phenyloktohydroxanthendion*, $C_{19}H_{18}O_3$, Ent-

steht beim Erwärmen von Benzalbishydroresorcin oder einer Mischung von Benzaldehyd und Hydroresorcin mit Eg.; weiße glänzende Nadeln (aus absol. A.), F. 255°. *p-Nitrophenyloktohydroxanthendion*, $C_{19}H_{17}O_5N$. Aus p-Nitrobenzaldehyd, Hydroresorcin und Eg.; Nadeln (aus A.), F. 246° (Bräunung). — *Phenyldekahydroakridindion*, $C_{19}H_{19}NO_2$. Aus Phenylhydroxanthendion und alkoholischem NH_3 bei 100—125°, Krystalle (aus sd. Eg.), F. oberhalb 310°. Giebt bei der Dest. mit Zn-Staub in H-Atmosphäre, ebenso wie *Phenylakridin* (nach BERNTHSEN, LIEBIG's Ann. **224**. 13 dargestellt) Akridin.

Benzalbisdimethylhydroresorcin, $C_{23}H_{28}O_4$. B. aus Dimethylhydroresorcin u. Benzaldehyd; prismatische Tafeln, F. gegen 193°. Färbt sich mit $FeCl_3$ violettbraun und geht beim Erwärmen mit Acetanhydrid in *Phenyltetramethyloktohydroxanthendion*, $C_{23}H_{26}O_3$, F. 200°, über. — *Benzalbisphenylhydroresorcin*. B. beim Erwärmen und längeren Stehen von Benzaldehyd mit Phenylhydroresorcin in alkoh. Lsg. Krystalle (aus A.), F. 125°. Giebt mit $FeCl_3$ Braunfärbung und geht beim Schmelzen, sowie beim Erhitzen mit Eg. oder Acetanhydrid in *Triphenyloktohydroxanthendion*, $C_{31}H_{26}O_3$ farblose, feine Nadeln (aus sd. A.) F. 230°, über. — *Triphenyldekahydroakridindion*, $C_{31}H_{27}NO_2$. Aus Triphenyloktohydroxanthendion und alkoh. NH_3 bei 100°; Krystalle (aus h. absol. A.), unl. in Ä. und PAe., l. in h. A., Bzl., Chlf. und sd. Eg. (LIEBIG's Ann. **309**. 348—383. 30/10. 1899. Halle. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

R. Gnehm, *Berichtigung*. Die früher (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1030; C. **99**. II. 960) beschriebene Darst. von *Triphenyltriamidotriphenylmethantrisulfosäure* wird dahin ergänzt, daſs beim Erwärmen von 3 Mol. Diphenylaminmonosulfos. mit 1 Mol. Formaldehyd in saurer Lsg. nur so viel Oxydationsmittel angewandt werden soll, daſs eine weitergehende Oxydation zu Farbstoff möglichst vermieden wird. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1128. 21/11. 1899.) HESSE.

Paul C. Freer, *Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Phenylhydrazone des Benzoins*. Vf. stellt den inzwischen schon von SMITH (Amer. Chem. J. **22**. 198; C. **99**. II. 710) bemerkten Irrtum einer früheren Unters. (Amer. Chem. J. **20**. 14; C. **99**. I. 562) fest, daſs das von ihm als drittes isomeres Benzoinphenylhydrazon angesehene Prod. Benzanilid ist. Das Verhalten des β-Benzoinphenylhydrazons gegen Benzoylchlorid erklärt Vf. so, daſs unter Einw. des letzteren zuerst unter Wasserabspaltung ein Prod. von nebenstehender Konstitution entsteht, und daſs dies unter Abscheidung von Anilin zers. wird. Vf. hält die Behauptung aufrecht, daſs α-Benzoinphenylhydrazon nicht mit Benzoylchlorid reagiert.



Vf. meint, daſs eines der beiden Isomeren als Cis-Form, das andere als Trans-Form einer geometrischen Isomerie anzusehen ist. (Amer. Chem. J. **22**. 396 bis 402. November [August] 1899. Michigan. Lab. of General Chemistry.) POSNER.

Louis Henry, *Über das Anisnitril*. Das früher vom Vf. entdeckte Anisnitril, $(CH_3O)\cdot C_6H_4\cdot CN$, hat den F. 60° und Kp_{765}. 256—257°. Es entsteht leicht bei Einw. von Phosphorpentachlorid auf Anisamid, $(CH_3O)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. Nach einer Untersuchung von REINDERS und RINGER (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 327; entsteht dieselbe Verbindung bei der Einw. von Natriummethylat auf p-Nitrobenzonitril, doch haben die genannten Forscher die Identität mit dem schon bekannten Anisnitril übersehen. Bei dieser Gelegenheit giebt Vf. noch einige Beobachtungen über den Einfluſs von Substituenten auf die Eigenschaften der Kohlenstoffverbb. (Bull. Acad. roy. Belgique **1899**. 582—88. 8/10. 1899. Louvain. Inst. de chimie générale.) POSNER.

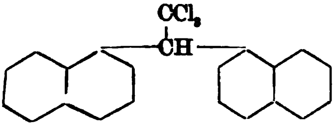
H. Erdmann, *Über 1,3,5-Naphtalintrisulfosäure*. Von den 14 isomeren Naphtalintrisulfoss. sind, wie der Verf. darlegt, bisher nur wenige mit Sicherheit bekannt.

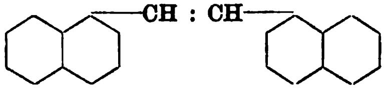
Direkt aus dem Naphtalin eine Trisulfos. zu erhalten, gelingt, wenn man die Sulfurierung bei möglichst niederer Temperatur zunächst bis zur 1,5-Disulfos. führt (vgl. EWER u. PICK, Patentanmeldung E. 2619; vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, II. 245) und dann unter vom Vf. genau angegebenen Bedingungen mit rauch. Schwefels. auf zuletzt 90° erwärmt. Es bildet sich hierbei die schon von FISCHESSER (Patentanmeldung F. 7079; vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, IV. 516) erhaltene *1,3,5-Naphtalintrisulfosäure*, $C_{10}H_5(SO_3H)_3$. Diese sll. S. krystallisiert nur schwierig; im Vakuum trocknet sie zu einem harten Gummi ein, welcher an der Luft zu einem dünnfl. Öl zerfliefst. Ähnlich der konz. Schwefels. verkohlt diese Trisulfos. Cellulose und zers. NaCl unter Aufschäumen. Von ihren Salzen sind besonders diejenigen mit organischen Basen gut charakterisiert. — Anilinsalz, $C_{10}H_5(SO_3, HNH_2 \cdot C_6H_5)_3$. Seidenglänzende, konzentrisch gruppierte Spiefse; ll. in W.; wl. in Kochsalzlsg.; kann zur Gehaltsbestimmung der Rohs. dienen. — Das p-Toluidinsalz ist sll. und krystallisiert weniger gut; das Dianisidinsalz bildet kurze, derbe Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3186—91. 27/11. [12/11.] 1899. Unterrichts-Lab. f. angew. Chemie. Halle a. S.) STELZNER.

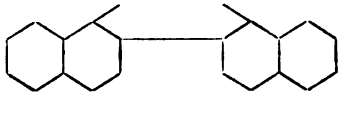
William A. Davis, *Esterifikation von β-Naphtolderivaten*. Vf. studiert quantitativ die Esterifikation zahlreicher Substitutionsprodd. des β-Naphtols mit A. und Schwefels. Es zeigt sich, dafs eine einzelne Gruppe in 1-Stellung die Esterifikation merkbar begrenzt, dieselbe Gruppe in 3′-Stellung dagegen wenig Einflufs hat. Vf. spricht die Ansicht aus, dafs die stereochemische Hypothese von V. MEYER zur Erklärung des Einflusses von o-Gruppen auf die Esterifikation der Phenole und substituierten Benzoëss. durch die Thatsachen nicht gerechtfertigt wird.

Folgende Äther werden beschrieben: *3′-Brom-β-methoxynaphtalin*, F. 105°. — *1-Brom-β-methoxynaphtalin*, F. 82—83°. — *1-Chlor-β-methoxynaphtalin*, F. 68°. — *1 : 3′-Dibrom-β-methoxynaphtalin*, F. 100°. — *3′-Brom-β-äthoxynaphtalin*, F. 80°. — *1-Brom-β-äthoxynaphtalin*, F. 66°. — *1-Chlor-β-äthoxynaphtalin*, F. 58°. — *1 : 3′-Dibrom-β-äthoxynaphtalin*, F. 94°. — *1 : 3′-Chlorbrom-β-äthoxynaphtalin*, F. 77°. — *3′-Brom-β-propoxynaphtalin*, F. 63,5°. — *1-Brom-β-propoxynaphtalin*, F. 35—36°. — *1 : 3′-Dibrom-β-propoxynaphtalin*, F. 75°, und *1 : 3′-Chlorbrom-β-propoxynaphtalin*, F. 60,5°. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 210. 22/11. 1899.) POSNER.

T. Hirn, *Über eine Synthese des Picens*. Von GRAEBE und WALTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 175) ist zuerst vermutet worden, dafs das *Picen*, $C_{22}H_{14}$, das Phenanthren der Naphtalinreihe sei, BAMBERGER und CHATTAWAY (LIEBIG's Ann. **284**. 52; C. **95**. I. 648) haben dann bewiesen, dafs im Picen eine β-β-Bindung zwischen den Naphtalinkernen vorhanden sein mufs. Die Lage der Dimethinbrücke, für welche bisher noch drei Möglichkeiten vorhanden waren, ist durch folgende Synthese festgestellt. Der Vf. verwandelte das 1,1-α-Dinaphtyltrichloräthan (I) nach ELBS (J. pr. Chem. [2] **47**. 56; C. **93**. I. 390) durch 15—18stündiges Kochen mit Zinkstaub und A. in *α-Dinaphtostilben* (II) und oxydierte letzteren KW-stoff durch

I. 

II. 

III. 

Destillieren über auf Rotglut erhitzte Glasscherben zu *Picen*, welchem nach dieser Entstehungsweise die Formel III zu geben ist. Noch nicht völlig reines Picen krystallisiert aus der rot-grün fluoreszierenden Xylollsg. in perlmutterglänzenden Blättchen vom F. 350°; sublimiert man dieses Material fraktioniert, so erhält man eine blättrige, violett schillernde, genau wie Perlmutter aussehende Substanz, die, nochmals aus Xylol umgelöst, prismatische Platten von rhombischem Aussehen bildet, welche häufig zwillingsartig verwachsen sind. Dieses ganz reine Prod. giebt mit Xylol eine nicht mehr fluoreszierende Lsg. und wird von konz. Schwefels. mit grüner Farbe aufgenommen. — *Dibrompicen*, $C_{22}H_{12}Br_2$. Haarfeine, papierähnlich verfilzte Krystalle aus Xylol; F. 293—294°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3341—43. 11/12. [23/11.] 1899. Lab. d. Polytechnikums Helsingfors.) STELZNER.

W. Manchot, *Über freiwillige Oxydation. Beiträge zur Kenntnis der Autoxydation und Sauerstoffaktivierung.* Vf. giebt einen historischen Überblick der Arbeiten die die *Oxydation* durch *Sauerstoff* bei niederer Temperatur betreffen, und über die aus den Verss. entwickelten Theorien: SCHÖNBEIN, Aktivierung des Sauerstoffs; M. TRAUBE, Addition ganzer Sauerstoffmoleküle; VAN'T HOFF, Spaltung des Atmosphärsauerstoffs zum T. in aktive Ionen; ENGLER, B. u. Spaltung von Superoxyden

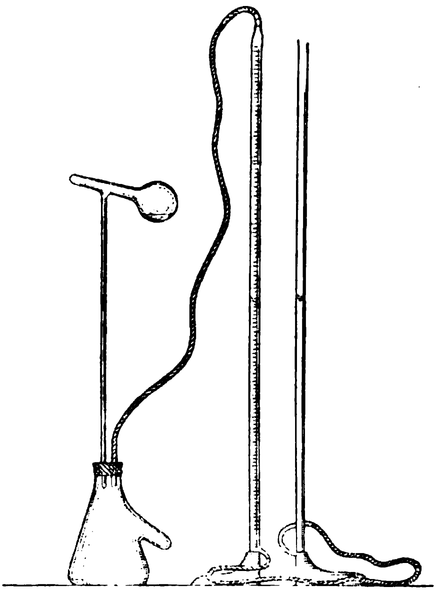


Fig. 10.

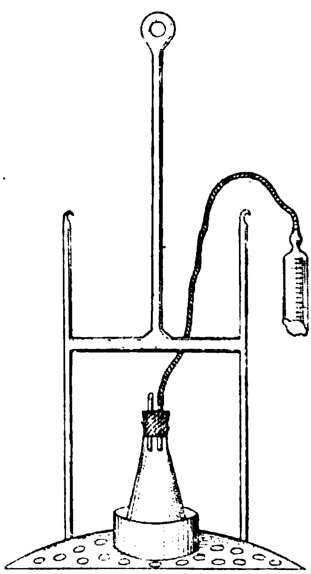


Fig. 11.

der oxydablen Körper. Anstatt der bisher verwandten Körper, deren Oxydationsprodd. kompliziert u. schwer faſsbar sind, hat Verf. Verbb. untersucht, deren Oxydation glatt u. bis zu faſsbaren Endprodd. verläuft; vor allem Phenole. I. Die Derivate des Bzl. geben in Ggw. von Alkalien komplexe Gemische von Oxydationsprodd. (vgl. BERTHELOT, C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1066. 1459; C. **98**. I. 1149. II. 1459). Viel glatter verläuft die Rk. bei Derivaten des Anthracens, Phenanthrens und ähnlicher KW-stoffe. I. *Oxanthrol* oxydiert sich in Ggw. von Alkalien durch Luftsauerstoff binnen kurzem zu Anthrachinon; Oxanthrol ist grün, durch Alkali rot, durch Oxydation farblos; dabei wird H_2O_2 oder vielmehr Alkalisuperoxyd gebildet,

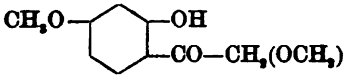
dies Prod. hat Verf. durch Permanganat bestimmt. Die Substanz wird in den angeblasenen Beutel des Schüttelgefäfses (Fig. 10) gebracht, der verbrauchte Gesamtsauerstoff in einem LUNGEschen Nitrometer abgemessen und das H_2O_2 nach dem Ansäuern entweder direkt titriert oder der durch $KMnO_4$ (aus dem aufgesetzten Fraktionskölbchen hineingegeben) wieder in Freiheit gesetzte Sauerstoff gemessen. Zum Temperaturausgleich wurde das Schüttelgefäfs im Einsatz des Gestelles (Fig. 11) festgeklemmt und mit dem Nitrometer in ein grofses Wassergefäfs gehängt. Es zeigte sich, dafs bei Verwendung von NaOH fast die Hälfte des verbrauchten Sauerstoffs in Na_2O_2 übergegangen („aktiviert") war; bei n/4 Ba $(OH)_2$ erhält man genau die Hälfte des Sauerstoffs als BaO_2, weil das wl. BaO_2 ausfällt und nicht auf Oxanthrol einwirkt. Ozon entsteht bei der Rk. nicht, die Beleuchtung ist ohne Einflufs. Die Oxydation verläuft fast ebenso schnell in Ggw. n/4 NH_3, KCN und Na_2CO_3, in Ggw. von W. allein sehr langsam u. noch langsamer in Ggw. von verd. Salzs. — 2. *Dihydrophenanthrenchinon* geht in alkal. Fl. durch grün (Chinhydron) in gelbrotes Phenanthrenchinon über; dabei wird ebenfalls die Hälfte des Sauerstoffs zu H_2O_2 aktiviert. 3. *Hydrochrysochinon* und *Hydroretenchinon* reagieren analog, der Umschlag wird aber durch Chinhydronbildung verzögert. — 4. Bei den *Oxybenzolen* sind die Zwischenprodd. der Oxydation nicht fafsbar; bei den *Naphtolen* entstehen sie (z. B. aus Phenylhydroxynaphtol das Phenylhydroxynaphtochinon) häufig neben viel Harz.

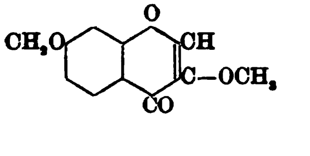
II. Die Autoxydation läfst sich beim *Hydrazobenzol* wegen des langsamen Verlaufs nicht quantitativ verfolgen (H_2O_2 ist nachweisbar); glatt geht sie beim *Hydrazotriazol* (THIELE und MANCHOT, LIEBIG's Ann. **303**. 49; C. **98**. II. 1257), $C_2N_3H \cdot NH \cdot NH \cdot C_2N_3H$, u. *Hydrazolmethytriazol*, die trotz ihres basischem Charakters genau wie die Phenole sich unter B. von H_2O_2 durch Luft in Ggw. von Alkali oxydieren:

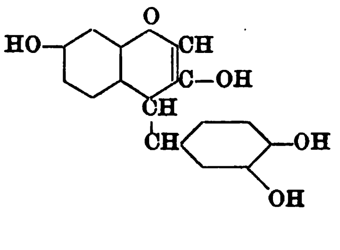
$$C_2HN_3NH \cdot NH \cdot C_2HN_3 + O_2 = C_2HN_3 \cdot N:N \cdot C_2HN_3 + H_2O_2.$$

III. Vf. zieht die Folgerung aus seinen Verss., dafs alle früheren Erklärungen nicht passen. Der Sauerstoff greift zuerst die Wasserstoffatome an, $RH_2 + O_2 = R + H_2O_2$, und diese Rk. wird durch das Alkali katalytisch beschleunigt. Die Salzbildung allein kann nicht die Ursache sein. Oxanthrol oxydiert sich auch dann erheblich schneller, wenn es statt mit reinem W. mit Borax- oder Dinatriumphosphatlsg. geschüttelt wird, obgleich dabei Ionisierung (durch Rotfärbung der Lsg. kenntlich) nicht zu Tage tritt. Die Oxydation des indifferenten Hydrazobenzols ist in wss.-alkoh. Lsg. sehr langsam, durch Alkali wird sie sehr beschleunigt. Die Oxydationserscheinungen werden durch den sauren oder basischen Charakter der oxydierbaren Körper nicht bedingt. Die katalytische Beschleunigung durch Alkali hat grofses physiologisches Interesse, weil die Sauerstoffaufnahme und Oxydationen im Blut in schwach alkal. Fl. vor sich gehen. Wird fortgesetzt. (Habilitationsschrift Oktober 1899. Göttingen. Chem. Inst. Sep. v. Verf.) RASSOW.

Kostanecki und **Feuerstein**, *Bestimmung der Konstitution des Brasilins.* Das Brasilin hat die empirische Formel $C_{16}H_{14}O_5$. SCHALL und DRALLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3004; C. **88**. 1549) erhielten daraus durch Oxydation eine Verb.

I. 

II. 

III. 

$C_9H_6O_4$, welche sich zweifach methylieren und acetylieren läfst, dagegen keine Keton- und Aldehydgruppen enthält. Vff. fanden nun, dafs der Dimethyläther dieser Verb. bei Einw. von alkoh. Natron sich spaltet in Ameisens. und Methylfisetol (I.). Dem Dimethyläther schreiben sie daher folgende (II.) Konstitution zu. Dem Brasilin kommt, da es beim Schmelzen mit Alkali Protocatechusäure giebt die Formel (III.) zu. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **70**. 262—66. Versiegeltes Schreiben dep. 28/2. 1899, geöffnet 26/4. 1899.) MUHLERT.

M. Henze, *Versuche zur Darstellung des Phenylindoxyls.* Bei der Einw. von konz. Schwefels. auf α-Benzoinoxim erhielt E. FISCHER eine Substanz, die er zunächst (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 585; C. **95**. I. 1028) für α-Phenylindoxyl (I.) ansah, und für die er später (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2062; C. **96**. II. 839) auch die Formel II. eines N-Oxy-α-phenylindols in Betracht zog. Um womöglich zwischen diesen beiden Formeln entscheiden zu können, versuchte der Vf., das α-Phenylindoxyl auf verschiedenen Wegen zu synthetisieren, ohne jedoch zum Ziel zu gelangen. — Aus Bromphenylessigester und Anilin bereitete er den *Phenylanilinoessigester*, $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot COOC_2H_5$; er erhielt diese von STÖCKENIUS (Jahresber. **1878**. 779) als gelbe Nadeln vom F. 83° beschriebene Substanz aus Ä. in glänzend weifsen, bei 89—90° schm. Krystallen, welche ohne Abspaltung von A. (die zum Phenylindoxyl hätte führen sollen) bei 325—330° unzersetzt destillierten. — Durch Schm. mit $ZnCl_2$ lieferte der Ester die *Phenyliminodiphenyldiessigsäure*, $C_6H_5\cdot N\cdot[CH(C_6H_5)\cdot COOH]_2$, welche auch durch zweistündiges Erwärmen äquimolekularer Mengen Bromphenylessigs. und Anilinophenylessigs. mit Na-Acetat auf ca. 100° gewonnen wurde; Pulver aus A. oder Ä. + PAe., das bei ca. 90° sintert und bei 105 bis 110° zu einer tiefgrünen Fl. schm.; die S. färbt sich an der Luft grünlich und wird von W. oder organischen Solvenzien leicht verschmiert. — Die *Anilidophenylessigsäure* war durch Kochen ihres Esters mit wss. KOH leicht darstellbar; Blättchen aus verd. A.; F. 183°; durch zweistündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 155° ging sie in *Tetraphenyl-β-δ-diacipiperazin* (III.) über. Pulver aus Anilin + Ä., das

I. $C_6H_4<\begin{matrix}NH—\\C(OH)\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}N(OH)\\CH=\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ III. $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CO\cdot CH(C_6H_5)\\CH(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$

bei ca. 260° verkohlt; lieferte beim Kochen mit Amylalkohol + Na die Anilidophenylessigs. zurück. — *Benzylanthranilsäure*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, entstand, als Anthranils. und Benzylchlorid in wss.-alkoh. Lsg. unter Zusatz kleiner Marmorstückchen 2 Stdn. gekocht wurden; Nädelchen aus A.; F. 176°; vergl. CLAUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1285. — *Anthranilphenylessigsäure*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH\cdot(C_6H_5)\cdot COOH$. Krystallinische M. aus verd. A.; F. 227° unter Zers. — Der saure Äthylester dieser S. bildete sich aus Bromphenylessigester und Anthranils. in sd. A. bei Ggw. von Na-Acetat; Nadeln; F. 175—176°. — Von schm. Ätzalkali wurden die letztgenannten SS. kaum angegriffen, obwohl aus der analogen Verb. $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$ auf dem gleichen Wege (Badische Anilin- und Sodafabrik, DRP. 85071; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 250; C. **96**. I. 680) Indoxyls., bezw. Indoxylkalium gewonnen wurden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3055—60. 27/11. [6/11.] 1899. I. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.) STELZNER.

Francis R. Japp u. James Moir, *Konstitution des Amarins, seiner vermeintlichen Dialkyl- und Diacylderivate und des Isoamarins.* Die Vff. finden, dafs das *Dibenzylamarin* von CLAUS und ELBS (F. 139—140°) in Wirklichkeit die Zusammensetzung $C_{21}H_{18}(C_7H_7)N_2O$ hat und *Benzoyl-s-dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin*, $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH\cdot N(C_7H_7)\cdot COC_6H_5\\ |\\ C_6H_5\cdot CH\cdot NH\cdot C_7H_7\end{matrix}$, ist. Es entsteht neben einem Dibenzoylderivat (F. 268°)

bei der Einw. von Benzoylchlorid auf *s-Dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin*. Das Dibenzoylderivat bildet sich auch durch Einführung einer Benzoylgruppe in Dibenzylamarin. Das *Dimethylamarin* von CLAUS und ELBS (F. 146°) ist *Benzoyl-s-dimethyl-i-diphenyläthylendiamin* u. das *Diäthylamarin* von BORODINE das entsprechende Diäthylderivat.

Wenn man Benzoyl-s-dibenzyl-i-diphenyläthylendiaminchlorhydrat auf 220° erhitzt, liefert es *Dibenzylamaroniumchlorid*:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot N(C_7H_7)\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{|}{C}H\cdot N(C_7H_7)H\cdot HCl \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH—N(C_7H_7) \\ C_6H_5\cdot \overset{|}{C}H\cdot N(C_7H_7)Cl \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5 + H_2O.$$

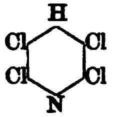
Dibenzylamaroniumchlorid giebt ein Dichromat von der Zus. $(C_{35}H_{31}N_2Cl)_2H_2Cr_2O_7$ (F. 173°), welches beim Kochen mit Eg. und etwas Salzs. *Dibenzyllophoniumchlorid*, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C—N(C_7H_7) \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_7H_7)Cl \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$, liefert.

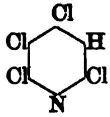
Nach Ansicht der Vff. ist Amarin *2-Phenyl-4,5-cis-diphenyl-4,5-dihydroamidazol*, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot NH \\ C_6H_5\cdot \overset{|}{C}H—N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$. Amarin ist eine Mesoform des i-Diphenyläthylendiamins vom F. 120—121°, welches durch Reduktion von Amarin entsteht.

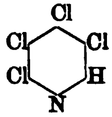
Isoamarin von SNAPE und BROOKE ist *2-Phenyl-4,5-trans-diphenyl-4,5-dihydroimidazol*. Durch Reduktion von Isoamarin mit Natrium in sd. A. entsteht, ebenso wie beim Amarin, ein Benzylidenderivat, welches bei der Hydrolyse mit SS. Benzaldehyd u. *r-Diphenyläthylendiamin* (F. 90—92°) liefert. Letzteres giebt umgekehrt mit Benzoës. bei 170—180° Isoamarin. Isoamarin entsteht leicht beim Schmelzen von Amarin mit Natrium oder beim Erhitzen von Amarinchlorhydrat über seinen F.

Das *Dibenzoylamarin* von CLAUS und SCHERBEL ist identisch mit *s-Dibenzoyl-i-diphenyläthylendiamin*, und das *Diacetylamarin* von BAHRMANN ist *Acetylbenzoyl-i-diphenyläthylendiamin*. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 211—13. 22/11. 1899.) POSNER.

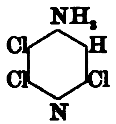
W. J. Sell und **F. W. Dootson**, *Die Chlorderivate des Pyridins. IV. Teil.* Die drei theoretisch möglichen *Tetrachlorpyridine* sind alle in früheren Arbeiten (J. Chem. Soc. London **73**. 432; C. **98**. II. 349) erhalten worden und werden durch folgende Formeln veranschaulicht:

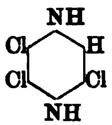
I. 

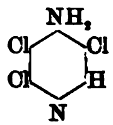
II. 

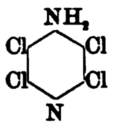
III. 

Daſs die Verb. vom F. 90—91° (J. Chem. Soc. London **71**. 1081; C. **97**. II. 766) die Formel I. hat, war schon festgestellt. In vorliegender Arbeit zeigen die Vff. nun, daſs das Isomere vom F. 21—22° die Konstitution III. und das dritte Isomere (F. 74—75°) demnach die Konstitution II. besitzt. Durch Behandlung mit Ammoniak wird die Verb. vom F. 21—22° in ein *Aminotrichlorpyridin* verwandelt, das von dem von STOKES und PECHMANN (Amer. Chem. J. **8**. 377) beschriebenen völlig verschieden ist. Letzteres muſs entweder die Formel IV. oder IVa haben, die neue Verb. also, da sie die Amidogruppe auch in γ-Stellung enthält, kann nur die Formel V. besitzen.

IV. 

IVa. 

V. 

VI 

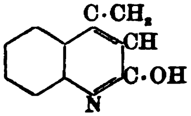
Dafs die Amidogruppe sich wirklich in γ-Stellung befindet, folgt daraus, dafs die neue Verb. beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid *Amidotetrachlorpyridin* von der Formel VI. liefert, dessen Konstitution von Stokes und Pechmann festgestellt ist. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 205—6. 22/11. 1899.) Posner.

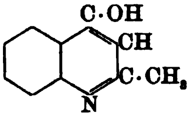
Gottfried Fenner und **Julius Tafel**, *Über abnorm zusammengesetzte Goldchloriddoppelsalze organischer Basen.* Wie die Vff. bereits mitgeteilt haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 906; C. **98**. I. 1228), besitzt das *Piperidin*, neben dem normalen Salz, $C_5H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, auch ein abnormes Golddoppelsalz der Formel $2C_5H_{11}N \cdot 2HCl \cdot AuCl_3$. Das sich in wss. Lsg. bildende normale Salz kann aus W. oder A. unverändert umkrystallisiert werden und entsteht aus dem abnormen Salz beim Übergiefsen mit k. W. (unter Abspaltung von salzsauren Piperidin). Das abnorme Piperidinchloraurat scheidet sich aus alkoh. Lsg. bei Ggw. oder Abwesenheit von Salzs. auch dann aus, wenn die Menge des Goldchlorids hinreichen würde, um das normale Salz zu erzeugen; aus letzterem entsteht es in alkoh. Lsg. bei Zusatz von salzsauren Piperidin, sowie von Salzs. — Auch bei den folgenden Basen: Isopropylamin, N-Methylpiperidin, 2,5-Dimethylpyrrolidin und Chinolin liefsen sich, neben den normalen, abnorme Au-Salze der allgemeinen Formel $(R_4N)_2AuCl_5$ gewinnen. — *Piperidinchloraurate.* Normales Salz, $C_5H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Krystallisiert aus verdunstendem A. in grofsen vierseitigen Blättern, die von 215° ab sintern und, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 218—229° unter schwacher Gasentw. schm. — Abnormes Salz, $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2AuCl_3$, scheidet sich aus A. in grofsen körnigen Krystallen, bezw. als feines Krystallpulver ab; es beginnt gegen 178° sein Aussehen zu ändern, sintert und ist gegen 197° völlig geschm.; läfst man die Schmelze rasch erkalten, so verspritzt sie unter heftiger Entw. von HCl; l. in 10,36 Tln. A. von 20°, sll. in h. A. unter Zerfall in normales Salz und Piperidinchlorhydrat. Äquimolekulare Mengen von Piperidinchlorhydrat und normalem Aurat schm. bei 188 bis 191° und verhielten sich im übrigen wie das abnorme Salz; die Feststellung des Umwandlungspunktes des letzteren in jenes Gemenge gelang nicht. — *Isopropylaminchloraurate.* Abnormes Salz, $(C_3H_9N \cdot HCl)_2AuCl_3$, scheidet sich ab, wenn man die konz. Lsg. in alkoh. Salzs. mit Ä. fällt; goldgelbes, mikrokrystallinisches Pulver; F. 159°; sll. in A.; wird schon von k. W. in das normale Salz $C_3H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ umgewandelt, das aus der wss. Lsg. in gelben Tafeln vom F. 131—135° krystallisiert. — *N-Methylpiperidinchloraurate.* Abnormes Salz, $(C_6H_{13}N \cdot HCl)_2AuCl_3$. Dünne, goldgelbe Blättchen aus A. + Ä., die zwischen 80 und 88° schm. — Das normale Salz vom F. 225° entsteht aus dem abnormen durch Behandlung mit W. und läfst sich aus A. oder alkoh. Salzs. unverändert umkrystallisieren. — *2,5-Dimethylpyrrolidinchloraurate.* Fällt man die wss. Lsg. des Chlorhydrats mit Goldchlorid, so scheidet sich ein gelber, teils krystallinischer, teils öliger Nd. aus; die festen Bestandteile desselben schm. bei 96—100°, die öligen erstarrten ebenfalls sehr bald, verflüssigten sich aber bereits bei 86—95°; vielleicht liegen hier die Chloraurate der beiden stereoisomeren Basen (Günther, Tafel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 382; C. **95**. I. 776) vor. — Das abnorme Chloraurat, $(C_6H_{13}N \cdot HCl)_2AuCl_3$, fiel aus der alkoh.-salzsauren Lsg. in gelben Blättchen vom F. 102—104° aus. — *Chinolinchloraurate.* Abnormes Salz, $(C_9H_7N \cdot HCl)_2AuCl_3$. Krystallinischer Nd. aus A.; schm. bei 180° und zers. sich gegen 260° unter Gasentw.; bei derselben Temperatur zers. sich das in wss. Lsg. erhältliche normale Salz vom F. 235—238°. — *Methylamin-*, *Anilin-* und *Coniinchlorhydrat* wurden aus alkoh., mit Goldchlorid versetzter Lsg. durch Ä. unverändert gefällt. — *Pyridin* lieferte in alkoh. und wss. Lsg. das normale Salz $C_5H_5N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, welches sich in 60 Teilen sd. A. l. — Das normale Chloraurat des *Methylamins* ist aus A. durch Ä. nicht fällbar; leitet man in die alkoh.-äth. Lsg. desselben HCl-Gas ein, oder fügt man zur alkoh.-salzsauren Lsg. Ä., so scheidet sich salzsaures

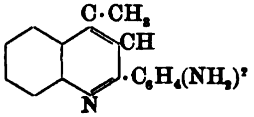
Methylamin ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3220—28. 27/11. [15/11.] 1899. Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.) STELZNER.

Ernst Schmidt, *Über die Einwirkung von Jod auf Piperidin, Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin.* Es wurde früher (Arch. der Pharm. **234**. 489; C. **96**. II. 722; MARTINDALE, Arch. der Pharm. **236**. 214; C. **98**. II. 115) gezeigt, dafs durch Einw. von Jod auf verschiedene Alkaloide dieselben unter HJ-Abspaltung in H-ärmere Alkaloide umgewandelt werden können. Die vorliegenden Verss. bewegen sich in derselben Richtung. — Jod wirkte auf Piperidin nur verharzend ein; die B. des um sechs H ärmeren Pyridins war nicht erfolgt. — Dagegen wurde Tetrahydrochinolin, in absol. A. gel., durch 4 Jod bei 4-stündig. Erhitzen auf dem Dampfbad (Rohr) ziemlich glatt unter Abspaltung von 4 HJ in Chinolin (Platinsalz, F. 215 bis 216°) übergeführt. — Ebenso konnte Tetrahydroisochinolin, wenn auch nur in geringer Menge, in Isochinolin umgewandelt werden. (Arch. d. Pharm. **237**. 561—65. 25/11. [15/8.] 1899. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

R. Camps, *Synthese von α- und γ-Oxychinolinen.* Das nach KNORR aus Acetessigester und Anilin bei 150° entstehende Acetessigsäureanilid, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, wird von konz. Schwefelsäure in γ-Methylpseudocarbostyril übergeführt, welches sich alsbald in α-Oxy-γ-methylchinolin umlagert; andererseits bildet sich aus dem β-Phenylaminokrotonester, $CH_3 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$, welcher von CONRAD und LIMPRICHT ebenfalls aus Anilin und Acetessigester dargestellt wurde, bei 250° γ-Oxy-α-methylchinolin. — Erhitzt man *Acetyl-o-aminoacetophenon*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, in wss.-alkoh. Lsg. mit Natronlauge, so bilden sich die erwähnten Oxyalkylchinoline nebeneinander (vorwiegend jedoch das α-Oxyderivat); gleichzeitig entstehen aus etwas o-Aminoacetophenon, welches aus der Acetylverb. durch Verseifung hervorgegangen ist, durch Zusammentritt mit einem zweiten Mol. o-Aminoacetophenon o-Flavanilin, bezw. mit 1 Mol. o-Acetaminoacetophenon Acetyl-o-flavanilin. — In ähnlicher Weise reagieren unter dem Einflufs von wss.-alkoh. NaOH zahlreiche o-Acetaminoverbb., $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot R$ und $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ (R = H, OH, COOH, C_6H_5), und zwar tritt B. von α- neben γ-Oxychinolinen ein, wenn Carbonyl- und Säurerest (wie im obigen Fall) nach dem Typus $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ gebaut sind; dagegen entstehen nur α- oder nur γ-Oxychinoline, wenn einer der beiden Reste dem Schema $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$, der andere jedoch dem Schema $\cdot CO \cdot R$ entspricht; enthält die Verb. nur Reste $\cdot CO \cdot R$, so ist ein Chinolinringschlufs überhaupt nicht möglich. — Der in die β-Stellung des Kernes eintretende Substituent wird bei α-Oxychinolinen dem Säurerest, bei γ-Oxychinolinen dem Carbonylrest entnommen. — Die Darst. der o-Acetaminoverbb. gelingt leicht, wenn man Säurechloride und -anhydride in Anwendung bringen darf; will man jedoch die sehr reaktionsfähigen Ketonsäurereste, $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$, mit Hilfe von Estern, z. B. Acetessigester, in die NH_2-Gruppe einführen, so erhält man direkt α-Oxychinoline.

I. 

II. 

III. 

Als 8,8 g o-Acetaminoacetophenon mit wss.-alkoh. NaOH 8 Stdn. gekocht wurden, schieden sich beim Einleiten von Dampf in die Fl. 5,5 g *α-Oxy-γ-methylchinolin* (blättchenartige Nadeln aus A. vom F. 222°; I.) ab; aus den Mutterlaugen liefsen sich ca. 1,5 g *α-Methyl-γ-oxychinolin* (breite, seidenglänzende, bitter schmeckende Nadeln, die wasserfrei bei 231° schm. und sich mit $FeCl_3$ blutrot färben; II.) gewinnen; o-Flavanilin und dessen Acetylprod. wurden in geringer Menge dem ge-

trockneten Rohprodukt durch Bzl. entzogen. — Das *o-Flavanilin* oder *α-o-Amino-phenyl-γ-methylchinolin* (III.) entsteht in gröfserer Menge durch längeres Erhitzen von o-Aminoacetophenon mit NaOH in wss.-alkoh. Lsg.; breite, gelbe, lichtbrechende Nadeln aus Lg. oder A.; F. 83—84°; zuweilen bildete sich diese Verb. auch bei der Dest. des o-Aminoacetophenons. — Acetylverb., $C_{18}H_{16}N_2O$. Breite Nadeln aus A.; F. 138°. — Durch kurzes Kochen mit Ameisens. liefert o-Aminoacetophen die Formylverb. vom F. 79°, bei 3—4-stündiger Einw. jedoch, wie auch BISCHLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1350; C. **93**. II. 267) gefunden hat, das Formyl-(o)-isoflavanilin vom F. 107°.

Reduziert man *o-Nitroacetophenon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ (Kp_{16}. 159°) mit Sn + HCl, so entsteht, wie bekannt, als Hauptprod. o-Aminoacetophenon, das der Vf. als Öl vom Kp_{760}. 250—252°, bezw. Kp_{17}. 135° beschreibt, welches einen basischen und zugleich süfslichen, in starker Verdünnung jasminblütenartigen Geruch besitzt. Nebenher bildet sich ein Öl, das man reichlicher bei Anwendung von Sn + 5%ig. Salzs. oder Zinkstaub und Salmiaklsg. erhält. Dieses Öl, das vielleicht *o-Hydroxylamino-acetophenon*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$, ist u. den Kp_{16}. 127—128° besitzt, ist in verd. Salzs. unl., liefert beim Überhitzen unter Luftzutritt reichliche Mengen *Indigo* und reduziert FEHLING'sche Fl. oder ammoniakal. Ag-Lsg. erst beim Kochen. — Die weitere Unters. der Einw. von alkoh. NaOH auf o-Acetaminoverbb. hat ergeben, dafs o-Acetaminopropiophenon und o-Acetaminobutyrophenon die zu erwartenden α- und γ-Oxychinoline in gleichen Mengen liefern. — Aus o-Aminoacetophenon und Acetessigester oder Benzoylessigester wurden bei 150° α-Oxy-β-acetyl-γ-methylchinolin, bezw. α-Oxy-β-benzoyl-γ-methylchinolin erhalten. — Der Ringschlufs des o-Acetaminobenzoëssäureesters zum *α-γ-Dioxychinolin* erfolgt nur unter sorgfältigem Ausschlufs des W., z. B. beim Erhitzen mit Na-Draht in Toluol. — Aus o-Amidoacetophenon und Bromessigester entstanden bei 150—160° o-Flavanilin u. *o-Acetoanilino-essigester*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, welcher beim Kochen mit NaOH die zugehörige S. vom F. 225° und beim Erhitzen mit Natronkalk, neben Zersetzungsprodd., *Skatol (β-Methylindol)* lieferte; letztere Rk. verläuft glatter, wenn man den Ester mit Na-Draht in Toluol erwärmt; neben der *Skatolcarbonsäure* vom F. 166°, deren B. die Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO \cdot CH_3 \\ NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3) \\ NH —\end{matrix}>C \cdot COOC_2H_5H + \cdot H_2O$$

erläutert, werden hierbei nicht unerhebliche Mengen Skatol erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3228—34. 27/11. [14/11.] 1899. Lab. von Prof. ENGLER. Techn. Hochschule. Karlsruhe.) STELZNER.

Ernst Schmidt, *Über Alkaloide der Lupinensamen.* IV. — **Jürgen Callsen**, *Über die Alkaloide der Samen von Lupinus angustifolius und von Lupinus perennis var. polyphyllus.* Vff. bestätigen zunächst (vgl. DAVIS, Arch. der Pharm. **235**. 218; C. **97**. I. 1233), dafs die Samen der blauen Lupine nur R-Lupanin enthalten. Ferner ergab eine nochmalige Unters. der Samen der perennierenden Lupine, dafs dieselben ebenfalls hauptsächlich R-Lupanin (etwa siebenmal so viel wie in der blauen Lupine) enthalten; vielleicht ist noch eine andere Base, jedoch nur in ganz geringer Menge, vorhanden (vgl. GERHARDT, Arch. der Pharm. **235**. 355; C. **97**. II. 554).

Untersuchung des R-Lupanins. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid und von rauch. HCl wurden die von DAVIS (l. c.) beobachteten Resultate bestätigt. (Platinsalz des R-Lupanins scheint sowohl mit $3\,H_2O$ als mit $4\,H_2O$ zu krystallisieren.) Die Oxydation mit Permanganat verlief anders als bei SIEBERT (Arch. der Pharm. **229**. 531; C. **92**. I. 88). Kalte 10%ig. H_2O_2-Lsg. wirkte gar nicht, gelbes HgO wenig oxydierend. 10%ig. HNO_3 scheint die Base nur in die inaktive Modifikation teilweise umzuwandeln. Naszierender H war, entgegen den Angaben SOLDAINI's

(Arch. der Pharm. **231**. 499; C. **93**. II. 372) ohne reduzierende Einw. Essigsäureanhydrid, verd. und konz. H_2SO_4, rauchende HJ waren ohne sonderliche Einw. auf R-Lupanin. Die Bromierung nach DAVIS (l. c.) ergab zunächst die Richtigkeit der Formel $C_8H_{15}NO$ für die eine Spaltungsbase; die B. einer zweiten $C_7H_{11}NO$ nachzuweisen, gelang nicht. Jod wirkte im Gegensatz zu Br (unter ähnlichen Bedingungen) nicht auf R-Lupanin ein. — Die Verb. $C_8H_{15}NO$ scheint mit Phenylsenföl nicht zu reagieren, addiert dagegen 1 CH_3J und ist somit tertiär. Das nicht isolierbare Jodmethylat wandelt sich mit AgCl in das entsprechende Chlormethylat um, dessen Platinsalz mit 6 H_2O krystallisiert. (Arch. der Pharm. **237**. 566—95. 28/11. [15/8.] 1899. Marburg.) V. SODEN.

P. F. Trowbridge, *Über die Einwirkung des Methylenjodids auf Strychnin* (vergl. GÖHLICH, Arch. der Pharm. **236**. 635; C. **99**. I. 117). Nach MÉNÉTRIÈS (J. pr. Chem. **85**. 230) verbindet sich Strychnin mit 1 Mol. Äthylenbromid. Analog erhält man durch mehrtägige kalte Einw. von CH_2J_2 auf eine Lsg. von Strychnin in Chlf. oder durch einstündiges Erhitzen der Komponenten bei Ggw. von etwas CH_3OH im Rohr *Strychninjodmethylat*, $C_{21}H_{22}NO_2N(J)CH_2J$, weifses Krystallpulver vom F. 212°, wl. in Chlf., ll. in sd. W. und h. verd. A. Wird beim Kochen mit Wasser zers. — *Strychninjodmethylchlorid*, $C_{21}H_{22}NO_2N(Cl)CH_2J$, entsteht durch Digestion der wss. Lsg. des entsprechenden Jodids mit AgCl, Eindampfen zum dünnen Sirup und Verdunsten im Exsikkator, weifse, in W. sll. Nadeln. — Au- und Pt-Salze sind swl. in W. — Das Hg-Doppelsalz, $(C_{21}H_{22}NO_2NCl\cdot CH_2J)_2 + 3HgCl_2$, entsteht als weifser Nd. beim Fällen der wss. Chloridlsg. mit $HgCl_2$; es l. sich in h. HCl-haltigem W. unter Zers.; diese Lsg. scheidet nach Zusatz von etwas $HgCl_2$ beim Erkalten Nadeln eines anderen Doppelsalzes, $C_{21}H_{22}NO_2NCl\cdot CH_2J\cdot HgCl_2$, aus. — *Strychninjodmethylbromid*, $C_{21}H_{22}NO_2\cdot N(Br)CH_2J$, wird durch Überführen des in w. W. gel. Jodids mittels AgO in die Base und Ansäuern der alkal. Lsg. mit HBr erhalten, weifse Nadeln. — $C_{21}H_{22}NO_2NHSO_4\cdot CH_2J$, weifse Nadeln. — $C_{21}H_{22}NO_2NHCrO_4\cdot CH_2J$, gelber Nd. — Nitrat, farblose Nadeln. (Arch. der Pharm. **237**. 617—22. 28/11. [3/8.] 1899. Marburg.) V. SODEN.

P. F. Trowbridge, *Über das Verhalten des Jodoforms und Chloroforms gegen Strychnin.* Die schon früher von LEXTRAIT (C. r. d. l'Acad. des sciences **92**. 1057; C. **81**. 500) erhaltene Verb. von CHJ_3 mit Strychnin, $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_3\cdot CHJ_3$, fällt nach 24-stünd. Stehen der in Chloroformlsg. zusammengebrachten Komponenten auf Zusatz von Ä. in rotbraunen Krystallen aus. Das *Strychninjodoform* wird beim fünfstündigen Erhitzen auf 100° nicht zers. und geht beim Kochen mit A. in die stabilere Modifikation $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2\cdot CHJ_3$, rotbraunes Krystallpulver, über. — *Strychninchloroform*, $C_{21}H_{22}N_2O_2\cdot HCl\cdot CHCl_3$, entsteht beim 10-stünd. Erhitzen der Komponenten auf 150° (Rohr), fast farblose Krystalle, welche ihr $CHCl_3$ beim Liegen an der Luft in der Hauptsache wieder abgeben. (Arch. der Pharm. **237**. 622—25. 28/11. 1899.) V. SODEN.

Wyndham R. Dunstan u. **Harold M. Read**, *Beiträge zur Kenntnis der Akonitalkaloide. XV. Teil. Über Japakonitin und die Alkaloide des Japanischen Akonits.* Für Japakonitin ist von WRIGHT u. LUFF die Formel $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$, aufgestellt worden, und spätere Forscher, MANDELIN, LÜBBE, FREUND und BECK, sprachen die Ansicht aus, dafs Japakonitin u. Akonitin (aus Aconitum Napellus) identisch sei. In vorliegender Arbeit kommen die Vff. zu dem Resultat, dafs dies nicht der Fall ist, sondern dafs Japakonitin ein besonderes Alkaloid ist, dessen Zus. und Eigenschaften mit den von WRIGHT u. LUFF angegebenen nicht übereinstimmen.

Japakonitin krystallisiert in farblosen Nadeln vom F. 204,5° (korr.). Der krystallographische Charakter weicht von dem des Akonitins ab. Es ist l. in Aceton,

A., Chlf. und Ä., aber fast unl. in Lg. und W. Die physiologische Wirkung gleicht der des Akonitins. Es enthält vier Methoxylgruppen, eine Acetylgruppe und eine Benzoylgruppe. Seine Zus. wird vorläufig angenommen zu $C_{21}H_{29}(OCH_3)_4(CH_3CO)(C_6H_5CO)NO_3$. Japakonitin liefert wohl krystallisierte Salze. Chlorhydrat, F. 149 bis 150°. Bromhydratl, F. 172—73°. Jodhydrat, F. 207—208°. Chloroaurat, F. 231°. Nitrat, F. 194°. Es ist, ebenso wie Akonitin, rechtsdrehend, die Salze dagegen linksdrehend. Das spezifische Drehungsvermögen des Japakonitins ist bedeutend gröfser, als das des Akonitins. Bei teilweiser Verseifung durch verdünnte SS. liefert Japakonitin Essigs. und eine neue krystallinische Base *Japbenzakonin*, nach der Gleichung:

$$C_{34}H_{49}NO_{11} + H_2O = C_{32}H_{47}NO_{10} + C_2H_4O_2.$$

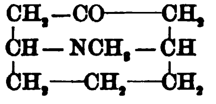
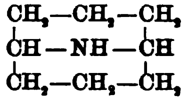
Sie krystallisiert in rechtwinkligen Platten vom F. 182—183°. Seine Linksdrehung ist annähernd doppelt so grofs, wie die des Benzakonins. Die Salze krystallisieren sehr leicht. Chlorhydrat, F. 253°. Bromhydrat, F. 205°. Chloroaurat, F. 228°. (Aufserdem wird angegeben ein Aurichlorderivat (?) vom F. 178°.)

Behandelt man Japbenzakonin mit SS. oder Alkalien, so entsteht Benzoës. und eine Base, *Japakonin*, nach der Gleichung:

$$C_{32}H_{47}NO_{10} + H_2O = C_{25}H_{43}NO_9 + C_7H_6O_2.$$

Dieselbe wurde nur amorph erhalten. Die Salze krystallisieren schwierig. Bromhydrat, F. 221°. Beim Schmelzen zersetzt sich Japakonitin in Essigs. und eine neue krystallinische Base *Pyrojapakonitin*, $C_{32}H_{45}NO_9$. Chlorhydrat, F. 175—179°. Bromhydrate, F. 208° und 241°. Chloroaurat, F. 161°. Pyrojapakonitin und seine Salze sind stark linksdrehend. Pyrojapakonitin liefert mit SS. und Alkalien Benzoës. und *Pyrojapakonin*, $C_{25}H_{41}NO_8$. Weder die Base, noch die Salze krystallisieren. Japakonitin giebt eine Triacetylverb. und beim Zersetzen des Jodmethylats mit Kali ein Monomethylderivat. Im japanischen Akonit findet sich neben Japakonitin auch etwas Japbenzakonin. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 206-7. 22/11. 1899.) POSNER.

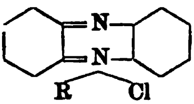
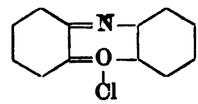
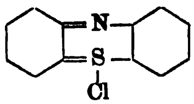
A. Piccinini, *Über die optischen Eigenschaften der Granatan- und Tropankerne.* Auf Grund theoretischer Betrachtungen über die Konstitution der Granatalkaloide an Hand der VAN'T HOFF'schen Theorie kommt Vf. zu der Auffassung, dafs das Methylgranatanin (I.) durch innere Kompensation optisch inaktiv ist. Das Granatanin (II.) dagegen enthält keinen asymmetrischen Kohlenstoff. Tropin und ψ-Tropin mit je 2a. C sind wohl auch durch innere Kompensation optisch inaktiv, und ebenso

I.  II. 

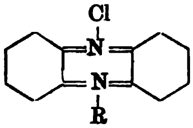
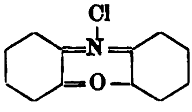
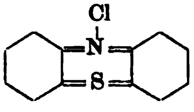
wohl alle die Derivate der Tropanreihe, in denen sich die charakteristische Verkettung des Tropinkernes vorfindet, und die H des Kernes substituiert sind, ohne dafs das Gleichgewicht der beiden a. C. alteriert ist. So wird sich das Tropanin oder Tropan in keine Komponenten spalten lassen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. II. 219—22. 6/11. 1899.) ROTH.

Arthur G. Green, *Die orthochinoide Struktur von Safranin-, Oxazin- u. Thiazinfarbstoffen.* In einer kürzlich erschienenen Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2601; C. **99**. II. 911) hat KEHRMANN, unter Annahme von vierwertigem Schwefel und Sauerstoff, für die analogen Farbstoffe der Safranin-, Oxazin- u. Thiazinklasse die Formeltypen I—III aufgestellt. Ähnliche Ansichten hat der Vf. — allerdings unter Zugrundelegung in damals gültigen parachinoiden Formeln — bereits früher (Proceedings Chem. Soc. **1892**. 195; **1896**. 226; Revue générale des matières colorantes **1892**,

II. 269; vgl. C. **97**, I 148) entwickelt. Er hält es noch heute für wahrscheinlicher, daſs das Halogen mit dem stärker basischen Stickstoff verbunden ist, und stellt nunmehr die doppelt orthochinoiden Formeln IV—VI zur Diskussion, welche sich durch folgende Vorzüge empfehlen: 1. Sie harmonieren besser mit den bisher üblichen An-

I.  II.  III. 

sichten über die gröſsere Basicität des N im Vergleich zum O und S; 2. Sie erklären die von Kehrmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 977; C. **98**. I. 1273) gemachte Beobachtung, daſs gewisse Azoniumverbb. Aminreste in beiden Kernen aufnehmen, ohne die Kehrmann'sche Hypothese einer Umlagerung der orthochinoiden Doppelbindungen, 3. Sie stimmen gut mit den Bildungsweisen und dem Verh. der Farbstoffe überein u.

IV.  V.  VI. 

4. Sie bieten den Vorteil, daſs Rosindone, Safranone u. ähnliche Anhydride nunmehr als p-Anhydrokörper erscheinen, während die Kehrmann'schen Formeln die weniger wahrscheinliche Annahme von m-Bindungen nötig machen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3155—56. 27/11. [13/11.] 1899. Clayton. Manchester.) Stelzner.

D. Vitali, *Bildung von Alkohol bei der Fäulnis von Proteïnsubstanzen, die von Kohlehydraten befreit sind.* Vf. hat Pferdemuskelfleisch nach Entfernen der Fettteile 24 Stunden mit k. W., alsdann noch mit sd. W. wiederholt behandelt, bis kein Zucker mit Fehling'scher Lsg. mehr nachweisbar war. Alsdann wurde das Fleisch von neuem mit 500 ccm W. vom Juli bis Dezember bei einer Temperatur von 28—32° sich selbst überlassen und das in Fäulnis übergegangene Gemisch wiederholt destilliert, angesäuert, wiederum destilliert, zuletzt über Kalk, und in dem ca. 2 ccm betragenden Destillat Alkohol an seinen physikalischen u. chemischen Eigenschaften unzweideutig nachgewiesen. — Zur Erklärung der B. von A. bei der Fäulniſs von Proteinsubstanzen weist Vf. darauf hin, daſs auch nach den Unterss. anderer Forscher, wie neuerdings von Blumenthal und Mayer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 274; C. **99**. I. 625) die Abspaltung einer Hexose aus dem Albumin dargethan ist, daſs aber andererseits neben den einfacheren Proteïnen, wie Albumin und Globulin, sich unter den Proteïnsubstanzen sogenannte Glucoproteïde, Verbb. der einfachen Proteïne mit Kohlehydraten, finden, die bei ihrer Spaltung gärungsfähigen Zucker liefern können. — Nach den Unterss. von Gautier und Etard (C. r. d. l'Acad. des sciences **94**. 1357) verläuft die Fäulnisgärung von Muskelfleisch in 2 Perioden, von denen die erste, die nur kurze Zeit dauert, saure Rk., die zweite alsbald eintretende Periode alkal. Rk. zeigt. Bei Verss. des Vf.'s ergab sich nun, daſs die B. von A. erst in der zweiten stark alkal. Fäulnisperiode eintritt. Vf. macht noch auf die schon von anderen Forschern hervorgehobene Thatsache aufmerksam, daſs die alkoh. Gärung durchaus nicht eine dem Saccharomyces allein zukommende Rk. ist, sondern daſs dieselben Bakterien, die die Fäulnisspaltung der Proteïnsubstanzen bewirken, auch ihre alkoh. Gärung hervorrufen. — Zum Schluſs berichtet Vf. über Verss. mit Mucin, einem Glucoproteïd, das in besonders reichlichen Mengen sich in den Schnecken findet. Die bei der Extraktion derselben mittels W. gewonnene schleimhaltige Fl. zeigte, sich selbst überlassen, zunächst neutrale, dann schwach saure, neutrale und

nach 2—3 Monaten schwach alkal. Rk. Trotzdem war eigentliche Fäulnis noch nicht eingetreten, dem zufolge liefs sich auch im Destillat A. nicht nachweisen. (Boll. Chim. Farm. **38.** 729—34. November [September] 1899. Bologna.) Roth.

Karl Storch, *Beiträge zur Kenntnis der Eiweifskörper der Kuhmilch.* (II. Mitteilung.) Vf. teilt die angekündigte (Monatshefte f. Chemie **18.** 244; C. **97.** II. 208) Unters. über die zwei phosphorhaltigen Eiweifskörper a. und b. mit, die bei der Sättigung der Kuhmilch mit Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat oder Chlornatrium durch Spaltung des *Caseïnogens* entstehen. Vf. beschreibt eingehender die Reindarstellung, das chemische Verhalten der beiden Körper, von denen a. für ein *Nukleoalbumin*, b. für ein *Nukleohiston* anzusehen ist. In den folgenden Tabellen sind die Eigenschaften und die Zusammensetzung der beiden Substanzen vergleichsweise nebeneinander gestellt:

Substanz	a.	b.
1. In Wasser	unlöslich	löslich
2. Reaktion	sauer	sauer
3. In verd. Salzlsgg.	löslich	löslich
4. In konz. Salzlsgg.	unlöslich	unlöslich
5. In konz. Na_2SO_4- und $MgSO_4$-Lsgg. (komb.)	unlöslich	unlöslich
6. In Alkalien, Kalkwasser, Sodalsg. und Na_2HPO_4-Lsg.	löslich	löslich
7. In konz. HCl	löslich	löslich
8. In verd. 0,8%ig. HCl	unlöslich	gespalten in eine l. und unl. Substanz
9. Lsg. in Wasser	—	gerinnt nicht beim Kochen
10. Lösung in wenig Alkali bei neutraler Rk.	gerinnt nicht beim Kochen	dito
11. Lsg. in Neutralsalzen	gerinnt beim Kochen	gerinnt beim Kochen
12. Neutrale Lsg. mit $CaCl_2$ + Labextrakt versetzt	gerinnt	gerinnt nicht
13. Lösung mit Essigsäure bis zur sauren Rk. versetzt	wird gefällt	wird gefällt
14. Alkalische Lsg.	reduziert nicht $CuSO_4$	reduziert nicht $CuSO_4$
15. Neutrale Lsg.	durch A. gefällt	durch A. gefällt

Zus. der Substanzen a. u. b. im Vergleich zu den von Hammarsten für Caseïn angegebenen Werten:

	Substanz a.	Substanz b.	Caseïn. Prozente
C	54,43	49,125	53,0
H	6,805	5,91	7,0
N	14,815	14,13	15,7
S	0,635	1,585	0,8
P	0,79	2,085	0,85
O	22,525	27,135	22,65

Der Nd., welcher nach dem Behandeln der Substanz b. mit verd. HCl entsteht und auf dem Filter zurückbleibt, ist in W., A. und verd. SS. unl., in Alkalien l. Diese Lsg. giebt die Biuret- und Millon'sche Rk. (Monatshefte f. Chemie **20.** 837—46. 30/11. [8/6.*] 1899. Physiol. Lab. d. tierärztl. Hochsch. Wien.) Roth.

Pharmazeutische Chemie.

Alessandro Dian, *Über die Wahl von Glasgefäfsen für die Sterilisierung und Konservierung von Arzneilösungen.* Von den drei für Laboratoriumszwecke verwandten Glassorten, dem Thüringer, Böhmischen und Jenenser Glas, eignet sich für Sterilisierungszwecke nach den Erfahrungen des Vf.'s am besten das Böhmische Glas. (Boll. Chim. Farm. **38**. 697—99. November 1899.) ROTH.

Aba von Sztankay, *Honthin, ein neues Darmadstringens.* Die Nachteile, welche das KNOLL'sche Tannalbin besitzt, haben Vf. veranlafst, eine neue hochprozentige tanninhaltige Verb. herzustellen, deren Löslichkeit im Magensafte gegenüber dem obigen Präparat um 100 % niedriger ist, d. h. die Quantität des in den Darmkanal gelangenden, also die therapeutische Wirkung ausübenden Präparates ist doppelt so grofs, wie bei dem KNOLL'schen Tannalbin. Das neue Präparat führt den Namen Honthin. Vf. teilt eine Reihe von vergleichenden Verss. mit dem Tannalbin und Honthin mit, aus welchen u. a. hervorgeht, dafs die unverändert in den Darm gelangende Menge des ersteren 36,3 % betrug, während vom eingegebenen Tannalbin nur 19,9 % in den Darm eindrangen. Der Rest von 63,7 %, bezw. 80,1 % wurde schon im Magen peptonisiert. Vf. hofft, ein Präparat von noch geringerer Löslichkeit im Magensaft herstellen zu können. Über die Darst. u. Zus. des neuen Darmadstringens finden sich Angaben in der Abhandlung nicht vor. (Pharm. Post **32**. 627—28. 643—45. 12/11. und 19/11. 1899. Báth [Ungarn]). PROSKAUER.

A. Eichengrün, *Die neuen Arzneimittel im zweiten Semester 1898.* Eine Reihe hierhin gehörender Arzneimittel sind bereits an anderer Stelle erwähnt, so von den Antisepticis das *Galloformin*, *Polyformin solubile* und *insolubile*, das α- und β-*Naphtoformin*, das *Geoform*, *Kreoform*, *Thymoform*, *Jodothymoform*, das α- und β-*Eunol*, ferner das *Eugallol*, *Lenigallol*, *Saligallol*, *Eurobin*, *Lenirobin* und *Euresol* (C. **98**. II. 553). Die eben erwähnten Geoform und Kreoform sind wahrscheinlich identisch mit *Gaiaform* und *Kreosoform*-BRISSONET. Das von LOTTERMOSER dargestellte kolloidale Hg wird von v. HEYDEN unter dem Namen *Hyrgol* u. von EBEL unter dem Namen *Merkurokolloid* in den Handel gebracht. *Hetokreosol* und *Hetol* (C. **99**. I. 216). — Zur innerlichen Darreichung bei Phthisis werden empfohlen: *Guacamphol* (C. **98**. II. 553), *Sulfosotsirup* (HOFFMANN, LA ROCHE), eine dem Sirolin analoge Darreichungsform des p-kreosotsulfosauren K, *Gaiacophosphal* = Guajakolphosphit (C. **97**. II. 49), *Phosphotal*, wahrscheinlich identisch mit dem *Phosot*-BRISSONET (C. **97**. II. 49), *Thaphosot* (BRISSONET), der Tannin-Kreosotphosphorsäureester (?) und *Tanosol* (FEIGEL), angeblich der Tanninester des Guajakols. Zu der Klasse der Phosphate und Phosphite gehört auch das *Bioguajakol* (BAUDON).

Zum Abschnitt „Formaldehyddesinfektion" ist zu bemerken, dafs die SCHERING'sche Lampe in Frankreich unter dem Namen *Formolateur Helios* und in England unter dem Namen *Alformant* verkauft wird. *Sanolith* (NÖRDLINGER) werden mit Formalin getränkte Gipstafeln genannt. — Antipyretica u. Antirheumatica: *Phenosal* und *Pyrosal* (C. **98**. II. 824). — Anästhetica: *Orthoform neu*, *Nirvanin* u. die *Acoine* (C. **98**. II. 1144; **99**. I. 539). — Hypnotica u. Sedativa: *Dormiol*, *Dionin* u. *Heroin* (C. **99**. I. 123. 705; II. 531). — Das *Chininsulfokreosotat* (TAROZZI) soll fäulniswidrige Eigenschaften besitzen. Das *Erythrol* ist das Doppelsalz von Bismutum jodatum u. Cinchonidinum hydrojodicum. Das *Papin* (BATTLE & Co.) stellt angeblich das schmerzstillende Prinzip des Opiums, ohne dessen narkotische und krampferregende Wirkung vor.

Pflanzenextrakte: *Anthraglucorheïn*, *Anthraglucosagradin*, *Anthraglucorhamnin* u. *Anthraglucosennin* (C. **99**. I. 706). *Cassaripe* ist der Saft von Cassava, einer

Euphorbiaceae Südamerikas. *Martol* (C. **99**. I. 216). — Organextrakte u. Blutpräparate: *Phthisintabletten* (Janke), aus Bronchialdrüsensubstanz bereitet, anscheinend identisch mit *Glandulae bronchiales siccatae* (Merck), *Oculin* (C. **98**. II. 1141), *Thyroglandin* (Stanford; C. **98**. II. 1140), *Sérums medicamenteux* von Monnet, z. B. *Séro-Guajakol, Séro-Arsenik* (C. **98**. II. 1141), *Seraphtin* = *Serum gegen Maul- und Klauenseuche* (C. **98**. II. 1141). *Sanguinoform* soll nach den Angaben Engel's aus den blutbildenden Organen (Leber, Milz) junger Schweineembryonen dargestellt werden, doch scheint das Handelspräparat (Wartenberg) nach den Unterss. Aufrecht's nicht auf der Höhe der Arbeit Engel's zu stehen. Die *Sanguinotabletten* u. das *Hämanutrid* (Janke), sowie das *Hämatol* (Niemann) sind Analoga des Hämatogens Hommel, desgl. das englische *Bovinin*.

Neue Namen für bereits eingeführte Mittel: *Alpha-* und *Betaeucaïn* (Schering; C. **98**. II. 824); *Collargol* statt Argentum solubile (v. Heyden); *Oxaphor* für eine 50%ige, wss. Lsg. von Oxycamphor (Höchster Farbwerke); *Airoform* (v. Heyden) u. *Injectol* (Löwenapotheke Gleiwitz) für Airol-Hoffmann, La Roche); *Davosin* für eine Guajakolcarbonatmischung; *Orchadol, Thyradol, Pulmonadol* für die gleichen Präparate auf -en u. -in; *Homokresol* für Guäthol; *Pyrazolonum compositum* für Migränin; *Vellolin* für Lanolin. — Namen für eingeführte Gemische: *Menthol-Jodol* (Kalle) für ein nach Schäffer dargestelltes, desodoriertes Jodol; *Hydragogin* (Raspe) für eine Mischung von Tct. digitalis, strophanti, scillae und Oxysaponin (Oxysapogenin?); *Vanadin* für eine Lsg. eines Vanadinsalzes mit $NaClO_3$.

Namen für Arzneimittelträger: *Ballatin*, ein Hautfirnis, anscheinend aus mit NH_3 behandelter Milch des Kautschukbaumes bestehend; *Theatrin* (Jasper), eine Salbengrundlage, eine Emulsion aus Wachs, Öl und W.; *Casanthrol* (C. **98**. II. 1030); *Lanoform* (Weiss; C. **98**. II. 1141). — Diätetica: *Mutase* (Weiler-ter Meer), ein rein pflanzliches Eiweißpräparat, hellgelbes, in W. teilweise l. Pulver, welches in Geruch u. Geschmack sehr an Fleischextrakt erinnert und folgende Zus. besitzen soll: 58% Eiweiß (von dem sich jedoch durch 80%ig. A. 16% entziehen lassen), 21,6% N-freie Substanz, 0,6% Ätherextrakt, 9,8% W. und 9,6% Salze. *Fervin* ist anscheinend nur ein Gemisch von Fleischextrakt u. Eisensalzen. *Aromatin* (Dolle) oder *aromatische Eisenmilch* besteht aus einer milchähnlichen Suspension von pyrophosphorsaurem Fe und aus Pulvern von pyrophosphorsaurem Na und Citronens. und wird von der „Iron Milk Co. of Baltimore City" vertrieben. — Zum Schluß erwähnt Vf. ein von der „Etna Chemical Co." vertriebenes Universalmittel, *Phenalgin*, dessen Zus. jedoch nicht bekannt ist. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 219—26. 7/3. 1899.) Düsterbehn.

A. Eichengrün. *Die neuen Arzneimittel im ersten Halbjahr 1899*. Antiseptica: *Asterol* (Hoffmann, La Roche) ist das Doppelsalz aus Ammontartrat u. phenolsulfos. Hg) vgl. C. **99**. II. 533); *Mercuriol* (Blomquist **99**. I. 1294); *Petrosulfolum albuminatum* (Hummer) ist eine Nachahmung des Ichtalbins; — Antirheumatica: *Aspirin* (C. **99**. I. 1294). — Adstringentia: *Tanocol* (Limpach), dargestellt von der Akt.-Ges. für Anilinfarbenfabr., Berlin, ist dem Tannalbin sehr nahe verwandt; *Tannocasum* (Romijn) wird dargestellt durch Einw. von Formaldehyd auf den Nd. von Caseïnnatrium und Tannin (Verf. der Elberfelder Farbenfabriken); *Chloralbazid* (C. **99**. I. 539 und 705). — Extrakte vegetabilischen und organischen Ursprungs: *Eumenol* (Merck) ist ein Extrakt aus Rad. Tang-Kui, einer asiatischen Pflanze; *Levurin* ist getrocknete Hefe; *Levurose* ist eine Extraktform des Levurins; *Thyreoidin*-Sauer, *Thyroidin*-Bouty, *Glandothyrin* sind Nachahmungen älterer Präparate; *Epinephrin*-Abel ist das als Benzoat isolierte wirksame Prinzip des Nebennierenextraktes; *Susserin* (Farbwerke Höchst) ist das von Schütz und Voges darge-

stellte *Serum gegen Schweinerotlauf*; das gegen dieselbe Krankheit empfohlene *Porcorin* ist ein Geheimmittel u. wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Abführmittel.

Arzneimittelgemische: *Urosin* (WEISS) ist eine von ZIMMER & Co. dargestellte Mischung aus Chinas., Lithiumcitrat und Zucker; *Zinol* (LEWINSOHN) ist ein Gemisch aus Zinkacetat und Alumnol; *Sudoral* (PETERS) trägt auch die lateinische Bezeichnung „Aluminium-boro-benzoe-tartaricum"; *Sudol* (Chem. Fabrik Selze) ist eine Mischung von Formaldehyd mit Adeps lanae und Glycerin; *Desodorin* (SCHÖNERMARK) ist unreine Bors.; *Antiscabin* ist ein Gemisch aus Bors., Naphtol, Perubalsam, Seife etc.; *Neurodamin* (FRANCO PRODAM, Fiume) ist ein „nervenberuhigendes Mittel" unbekannter Zus.; *Musculose* (französisch) ist eine Mischung aus glycerinschwefels. Kalk, Caffeïn, phosphors. Salzen und A.; *Piperazol* (französisch) enthält kein Piperazin; *Nephente* (FERRIS & Co.) steht auf gleicher Stufe mit dem Papin-BATTLE & Co.

Neue Namen für bereits eingeführte Mittel: *Antipyreticum compositum und Analgesinum coffeïnocitricum* für Migränin; *Gaultherolin* für künstliches Wintergrünöl; *Creosapol* für ein Creolinpräparat; *Annidalin* für Trijodphenol; *Silberol* für p-phenolsulfos. Ag.; *Glutekton* (DIETERICH) für eine neue Anwendungsform der UNNAschen Leime, die Leimstifte; *Alepton P. & S.* (DIETERICH) für eine trockne, kolloidale Form des Eisenmanganpeptonats und Eisenmangansaccharats; *Anämin* (LIEBE) für eine Lsg. von Eisenpepsinsaccharat; *Ferrhämin* (HERTEL) für eine angeblich verbesserte, russische Nachahmung des Hämatogen-HOMMEL; *Hämaboloids* (PALISADE M. F. G. Co.) für ein sehr zweifelhaftes, amerikanisches Eisenpräparat.

Diätetika: *Vigoral* (ARMOUR & Co.) und *Wyeth-Beef Juice* (JOHN WYETH u. Brothers) sind zwei amerikanische, konz., fl. Fleischextrakte mit beträchtlichem Eiweißgehalt, *Kreochyle* (The Kreochyle Co.) ist ein ähnliches englisches, *Vir* (Virextrakt Co.) ein belgisches Präparat. Hierher gehören auch *Puro* (33% l. Eiweifs) u. *Karno* (11% Eiweifs, meist in Form von Albumosen und 12% Fleischbasen). Das belgische *Bovos* (neue Form) u. das deutsche *Toril* besitzen die Konsistenz des LIEBIG'schen Fleischextraktes, von dem letzteres sich durch einen um 8% höheren Gehalt an l. Eiweifs, Albumosen, unterscheidet. Das belgische *Bios* (Société anonyme „La Bios") wird durch künstl. Verdauung der Hefe noch einem Patent von GOODFELLOW erhalten; eine konz., dem Fleischextrakt ähnliche Form desselben heifst *Eurostose*. Das englische *Carnos* (Brauerei BASS) wird nach einem Patent von OVERBECK durch Digestion der durch Kochen gesprengten Hefezellen mit Malzkeimen erhalten. — *Roborat* (SARASON) u. *Globon* (LILIENFELD & Co.) sind Nährstoffe vom Typus des Tropons; *Kalkcaseïn* (Gesellschaft für diätetische Prodd., Zürich) ist das Einwirkungsprod. von Calciumphosphat auf Caseïn; *Plasmon-Siebold's Milcheiweifs-Caseon* (SIEBOLD's Nahrungsmittelgesellschaft) ist ein Caseïnnatronsalz, das jedoch abweichend von der Nutrose durch Einw. von $NaHCO_3$ auf Casein dargestellt wird; *Nährstoff-Heyden* besteht aus einem Gemisch von Alkalialbuminat und Albumosen u. wird nach HEFELMANN's Angaben aus frischem Hühnereiweifs, nach BREMER's Angaben dagegen aus Eigelb gewonnen. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1147—53. 28/11.) DÜSTERBEHN.

Fr. Valentiner, *Über organische Fluorverbindungen.* Bei allen bisherigen Methoden der Darst. organischer Fluorverbb. wurde ängstlich in wasserfreien Lsgg. gearbeitet, wobei infolge der Heftigkeit der Einw. stets nur geringe Mengen auf einmal erhalten werden konnten. In Vf.'s Laboratorium ist eine für den Grofsbetrieb passende Methode ausgearbeitet worden, durch welche man jede aromatische Fluorverb. in beliebigen Quantitäten erhalten kann. Das Verf. beruht auf der Zers. der Diazochloridverb. durch Flufss. in stark verd. wss. Lsg.

Die fluorierten aromatischen Verbb. sind teils fl., teils fest, je nach der Darst. in der Reihe. Das Fluor ist so fest im Kern gebunden, dafs es meist nur durch metallisches Natrium entfernt werden kann, Behandlung mit konz. Schwefels. liefert

keine Sulfos. Mit dem Eintritt des Fluors nimmt die Flüchtigkeit der KW-stoffe zu, ebenso ihre Diffundierbarkeit durch tierische Membranen, auf welcher Eigenschaft ihre medizinische Anwendungsweise beruht. Die festen Fluorverbindungen sublimieren leicht, durch den Organismus werden sie nicht zerlegt und durch den Harn ausgeschieden. Beim Nitrieren treibt die Salpeters. oft, nachdem schon ein oder mehrere Nitrogruppen eingetreten sind, das Fluor unter Ersatz durch eine weitere Nitrogruppe aus. Das gasförmige Fluoroform, das gegen Tuberkulose angewendet wird, mufs hierzu chemisch rein und völlig luftfrei sein. Es wird so aus Jodoform und Fluorsilber in völlig mit W. angefüllten App., Reinigungsgefäfsen und Vorlagen erhalten (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1157—60. 28/11. Vortrag im Berliner Bezirksverein am 7/11. 1899.) Woy.

Technische Chemie.

Mecke, *Bildung von Knallgas in Dampfkesseln.* Auf einem im Bau begriffenen Kriegsschiffe explodierte vor einiger Zeit ein Dampfcylinder. Die Maschine des Schiffes wurde von Bellevillekesseln getrieben. Diese bestanden aus einer gröfseren Anzahl von eisernen Röhren, die durch abnehmbare Verbindungsstücke zu nebeneinander liegenden, zickzackförmig aufsteigenden Rohrelementen verbunden waren. Die unteren Röhren werden bei der Heizung von den Flammen vollständig umspült, so dafs die im Verhältnis zur Heizfläche geringe Menge W. momentan vollständig in Dampf übergeführt werden kann. Trotz der hierdurch ermöglichten Überhitzung der Röhren u. Zers. des Wasserdampfes, ist die B. von Knallgas in namhafter Menge angesichts der Oxydschicht des Eisens nicht anzunehmen. Dagegen ergab die Unters. der Röhren, dafs dieselben gemäfs einer amtlichen Vorschrift aufsen verzinkt waren, in das Innere der Röhren aber mehr oder weniger Zink eingedrungen war, das stellenweise einen ziemlich dicken Belag bildete. Es ist anzunehmen, dafs das Zink beim Heizen des Kessels schmolz und dem Wasserdampf bis zur völligen Überführung in ZnO immer neue metallische Oberfläche darbot. Der Schlamm in den Kesselrohren nach der Heizung wies nur wenig metallisches Zink, dagegen reichlich ZnO auf. Als Bestätigungsversuch wurde ein neuer Kessel stark angeheizt, die Luft ausgetrieben und dann der ganze entwickelte Dampf in den Kondensator eingeleitet. Das Gas, welches sich nach einiger Zeit angesammelt hatte, bestand aus einem heftig explodierenden Gemisch von Wasserstoff und Luft. Bei wiederholtem Heizen desselben Kessels wurde dann Knallgas nicht mehr erhalten, da metallisches Zink jetzt nicht mehr vorhanden war. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1153. 28/11. Chem. Lab. Dr. Mecke und Dr. Wimmer Stettin.) Woy.

F. Förster und O. Günther. *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Natur des Zinkschwamms.* Die B. des Zinkschwamms bei der Elektrolyse neutraler oder schwach saurer Lsgg. haben die Vff. früher (Z. f. Elektrochemie **5**. 16; C. **98**. II. 513) darauf zurückgeführt, dafs sich neben dem Zink Zinkhydroxyd abscheidet. Wenn das der Fall ist, dürfte sich in stark alkalischer Lsg. kein Zinkschwamm bilden, da in ihr das Zinkhydroxyd l. ist. Der Versuch ergab das Gegenteil des erwarteten Resultats. Auch aus 20%iger Natronlauge, die 1—6% Zink enthielt, wurde nach kurzer Dauer der Elektrolyse der Nd. schwammig, und zwar um so eher, je gröfser die Stromdichte, und je schwächer die Bewegung der Fl. war. Ersatz von Natronlauge durch Kalilauge erhöhte die Neigung zur B. von Zinkschwamm. Es kann also die früher gegebene Erklärung nicht aufrecht erhalten werden. Es wurden gelegentlich dieser Versuche Krystalle des bisher in fester Form nicht bekannten Zinkoxydnatriums erhalten; lange weifse seidenglänzende Nadeln, denen nicht die Formel

Na_2ZnO_2, sondern die Formel $Zn{<}^{ONa}_{OH} + 3H_2O$ zukommt (Z. f. Elektrochemie 6. 301—3; 30/11. 1899. Dresden.)

BODLÄNDER

Martin Mugdan, *Studien am Bleiakkumulator.* Durch die Untersuchungen von STREINTZ und DOLEZALEK ist auf physikalischem Wege der Beweis geführt worden, daſs bei der Entladung im Akkumulator aus Bleischwamm und Bleisuperoxyd direkt Bleisulfat entsteht, nicht aber primär Bleisuboxyd oder Bleioxyd. Dieser Beweis wurde vom Vf. durch chemische Untersuchungen ergänzt. Negative und positive Platten, die sehr schnell in Schwefels. verschiedener Konzentrationen entladen und dann gut abgespült waren, gaben bei der Ladung in gemessener S. fast genau die Mengen Schwefels. ab, die der Theorie für die Vorgänge entsprachen:

$$2\,PbSO_4 + 2\,H_2O = Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4.$$

Platten, die in der nämlichen Weise entladen und abgespült aber ohne Strom in dieselbe S. gehängt waren, gaben fast gar keine Schwefels. ab, woraus hervorgeht, daſs die bei der Ladung abgegebene S. nicht mechanisch den Platten angehängt hatte. Hatte die Entladung in Natriumsulfat stattgefunden, so gab bei der Ladung die negative Platte über 70°/₀ der theoretischen Menge Schwefels. ab, die positive fast gar keine S. Bei der Entladung in Natriumsulfat entsteht also aus dem PbO_2 nicht $PbSO_4$, sondern PbO. — Daſs in Schwefels. sowohl aus dem Pb als aus dem PbO_2 $PbSO_4$ und nicht Bleioxyde entstehen, wurde auch dadurch bewiesen, daſs die Säuremenge bestimmt wurde, die von entladenen Platten absorbiert wurde, wenn sie in gemessener Schwefels. stromlos aufbewahrt werden. Hierbei zeigte sich bei positiven Platten eine gewisse Säureabsorption, die aber bei geladenen und ungeladenen Platten gleich groſs war, so daſs sie auf Selbstentladungen der nicht völlig entladenen Platten zurückzuführen ist. Negative Platten absorbierten fast gar keine S. Wenn die Sulfaltbildung ein sekundärer Vorgang wäre und die Oxydbildung ein primärer, müſste nach den vorliegenden Versuchen die Sulfatb. unmittelbar der Oxydb. folgen und momentan beendet sein. Versuche mit Bleioxydplatten, die durch Autoxydation von Bleischwammplatten erhalten worden waren, ergaben aber, daſs die B. des Sulfats aus Oxyd und Schwefels. weit längere Zeit erfordert, als die Entladung in den oben angeführten Versuchen gedauert hatte. Daſs Blei, Bleisuperoxyd und Bleisulfat die einzigen Prodd. sind, die bei der Ladung und Entladung der Akkumulatorplatten auftreten, wurde auch durch Aufnahme der Ladungs- u. Entladungskurven bewiesen. Knicke treten nur bei 0 u. 2 Volt ein, nicht bei einem dazwischen liegenden Punkte. Überschwefels. kann nicht als primäres Prod. die B. des Bleisuperoxyds bewirken, da durch sie im Gegenteil Bleisuperoxyd reduziert wird.

Da die aktive Menge einer festen Phase immer konstant ist, hängen die Spannungsunterschiede zwischen geladenen und gröſstenteils entladenen Platten nicht von dem Verhältnis zwischen Pb, resp. PbO_2 und $PbSO_4$ ab, sondern nur von Änderungen in der Konzentration der S. und im Widerstande. Eine fast völlig entladene Bleischwammplatte zeigt gegen eine frische Platte nur eine verschwindende Potentialdifferenz, wenn vor der Messung an beiden Platten durch Aufbewahrung in derselben S. gleiche Säurekonzentration hergestellt worden ist. — Der Einfluſs der Säurekonzentration auf die elektromotorische Kraft wurde für die positiven und die negativen Platten getrennt berechnet, wobei die von STARK bestimmten Überführungszahlen zu Grunde gelegt wurden. Bei geringen Säurekonzentrationen, für die die Formeln allein Geltung haben, zeigte sich zwischen Beobachtung und Berechnung ausgezeichnete Übereinstimmung. Es verläuft also an jeder von beiden Elektroden mindestens bei Konzentrationen unter 10°/₀ der Vorgang der Ladung und Entladung umkehrbar. Der Einfluſs der Änderung der Säurekonzentration auf die elektromotorische Kraft

ist bei der Anode weit stärker als bei der Kathode. Da auch die Säurekonzentration sich an der Anode bei Ladung und Entladung stärker ändert als an der Kathode, erklärt sich die geringere Kapazität der positiven Platten. Es werden auf Grund gewisser Annahmen über die ausgleichende Wirkung von Lokalströmen u. Diffusionsvorgängen auf die Säurekonzentration Formeln entwickelt, durch die der Einflufs der Konzentration und der Entladezeit auf den Abfall des Potentials jeder Platte zum Ausdruck gebracht wird. (Z. f. Elektrochemie. **6**. 309—20. 7/12. 1899 Marly le grand. Schweiz.) Bodländer.

E. Langguth, *Die Entwickelung der magnetischen Aufbereitung.* Die Anwendung des Magnetismus zur Scheidung von Mineralien gewann eine gröfsere Bedeutung erst durch das von Man (N. Jahrb. f. Mineral. **1884**. II. 181) angewandte System, bei welchem die magnetischen Kraftlinien durch Benutzung keilförmiger Polschuhe von messerschneidenartiger Schärfe, die einander sehr nahe gerückt sind, auf kleinstem Raum konzentriert werden. Die Mineralien werden dabei durch einen Wasserstrahl suspendiert und laufen langsam zwischen den Polen hindurch. In die Praxis wurde dieses Prinzip durch Wetherill eingeführt. Es gelingt dadurch, aufser dem Magnetit auch Franklinit, Granat, Rhodonit, Spateisenstein, Hämatit, Mangan-, Nickel- und Kobalterze und selbst Kupferkies, Zinkblende, Fahlerz, Malachit und Lasur der magnetischen Scheidung zu unterwerfen. Auch die von Wetherill eingeführten Erzscheider sind jetzt durch neuere App. ersetzt. (Z. f. Elektrochemie **6**. 321—24. 7/12. 1899.) Bodländer.

Birger Carlson, *Ist fein pulverisiertes oder grob gekörntes Rohmaterial bei der Herstellung von Calciumcarbid vorzuziehen?* Die Verwendung fein gepulverten Materials wäre nur dann nötig, wenn die Rk. zwischen Kalk und Kohle eben erst bei Lichtbogentemperatur begönne, und wenn weder Kalk noch Carbid vorher schmelzen und die groben Rohmaterialien auflösen würden. Es schmelzen aber der Kalk und das Carbid schon weit unter Lichtbogentemperatur und lösen die Kohle leicht auf. Andererseits bilden sich bei der Verwendung sehr feingepulverten Rohmaterials gasdicht abgeschlossene Hohlräume um die Pole, die bei steigendem Gasdruck explosionsartig durchbrochen werden, wobei das Gas plötzlich entweicht, ohne das Rohmaterial vorzuwärmen, und wobei Material umhergeschleudert wird, und durch die Widerstandschwankungen die Dynamos geschädigt werden. Diese Nachteile werden von der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt durch Verwendung von Rohmaterial von Haselnufsgröfse vermieden. (Z. f. Elektrochemie **6**. 324—28. 7/12. 1899.) Bodländer.

Georg Langbein, *Elektrogravüre.* Das von Rieder (DRP. 95081; C. **98**. I. 647) erfundene Verf., über das der Vf. früher (Z. f. Elektrochemie **4**. 139; C. **97**. II. 816) berichtet hat, ist inzwischen weiter ausgebildet worden. Insbesondere mufste ein geeignetes Material für die Modellmasse gesucht werden, das dem Druck genügend widersteht und doch porös genug ist, um den Elektrolyten gut aufzusaugen. Ein Gemisch mehrerer Gipssorten und Benutzung genau bestimmter Wassermengen zum Anrühren erwies sich als geeignet. Der Elektolyt für Stahlätzung ist eine mit Salzs. angesäuerte 10%ige Ammoniumchloridlsg. Bei dem Vf. wird die zu ätzende Platte als Anode benutzt, während das mit dem Elektrolyten imprägnierte Gipsmodell mit der Kathode in Verb. steht. Die Ätzung erfolgt nur dort, wo das Modell der Anode anliegt. Nach je 12 Sekunden, im ganzen etwa 600 mal mufs die Platte vom Modell entfernt und von Kohlenstoff, Silicium und anderen unl. Verunreinigungen mechanisch gereinigt werden. Maschinelle Vorrichtungen sind nötig, damit jeder Punkt des Modells immer wieder genau an dieselbe Stelle der Platte kommt, und damit das Modell selbst genau reproduziert wird, weil mit einem Modell

Ätzungen von einiger Tiefe nicht durchgeführt werden können. (Z. f. Elektrochemie **6**. 328—29. 7/12. 1899.) BODLÄNDER.

Vladimir Staněk, *Über die Zusammensetzung eines Aussüfswassers aus Spodiumfiltern.* Das fragliche Aussüfsw. war nicht hinreichend schnell aus den Filtern entfernt worden, es war trübe, reagierte s., gab mit Bleiessig einen ungewöhnlich reichlichen Nd. und erstarrte auf 40° Bé. eingedickt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Die Unters. ergab, dafs die Trockensubstanz zum grofsen Teil aus milchs. Kalk bestand, und zwar zu etwa 42°/₀ aus paramilchs., zu 6°/₀ aus inaktiv. milchs. Kalk. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **24**. 49—52. Ber. XXXV. aus der Versuchsstation für Zuckerindustrie in Prag.) WOY.

K. Andrlík u. **V. Staněk**, *Über die Bestimmung der Oxalsäure im Diffusionssafte und die Bedeutung derselben für den Zuckerfabriksbetrieb.* Nach einer Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten über das Vorkommen von Oxals. in der Zuckerrübe u. den aus ihr hergestellten Prodd. berichten Vff. über ihre eigene Methode. Während alle bisherigen Methoden wechselnde u. unsichere Resultate geben, ist das neue Verf. völlig zuverlässig. Der mit HCl angesäuerte Diffusionssaft wird etwa 24 Stunden mit Ä. extrahiert, nach Vertreibung des Ä. die Oxals. im Auszuge, wie üblich gefällt. Auf die wirkliche Trockensubstanz des Diffussionsaftes berechnet, wurden 0,14—0,99°/° Oxals., $C_2H_2O_4 \cdot 2\,H_2O$, gefunden. Ihre Menge schwankt also in ziemlich weiten Grenzen. Auf Saft von 14° Bé. berechnet, beträgt die Oxals. 0,02—0,143°/₀.

Für die Fabrikation ist das Auftreten der Oxals., die im Saft an Alkalien gebunden vorkommt, insofern von Wichtigkeit, als bei der Scheidung durch Zers. der Alkalien diese im Saft verbleiben und den Hauptteil der sogen. bleibenden Alkalität bilden. Bei einer Alkalitätshöhe von etwa 0,1°/₀ CaO in der ersten Saturation wird der Hauptteil der Oxals. als Kalksalz ausgeschieden. Bei geringerer Alkalität bleibt ein Teil in Lsg. und scheidet sich dann in festen, schwer zu entfernenden Krusten in den Verdampfkörpern ab. In die Sirupe und Melassen geht nur ein geringfügiger Teil über. Die Füllmassen enthalten bei richtiger Arbeit kaum nachweisbare Mengen Oxals. (Zschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **24**. 52—60. Bericht XXXVI. aus der Versuchsstation für Zuckerindustrie in Prag.) WOY.

M. Hönig, *Über das Proskowetz'sche Verfahren zur Reinigung der Zuckerfabriksabwässer.* Vf. hat die PROSKOWETZ'sche Anlage zur Reinigung von Zuckerabwässern in Sokolnitz (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **16**. Suppl. 54; C. **99**. I. 135) während einer ganzen Campagne beobachtet und aus verschiedenen Phasen des Reinigungsprozesses Proben untersucht. Bei diesen Unterss. ist er zu den von ROSNOWSKI u. PROSKAUER s. Z. (l. c.) mitgeteilten Resultaten gekommen. In den Absitz- u. Klärbassins fand nur eine weitgehende mechanische Klärung statt, dagegen gar keine chemische Reinigung. Die letztere beginnt erst beim Passieren des ersten Rieselfeldes und besteht im wesentlichen in einem Zersetzungsvorgange, wie er durch die Fäulnis organischer Stoffe bedingt wird. Dieser Fäulnisprozefs setzt sich beim Durchgang durch das zweite Rieselfeld fort, so dafs nach dem Verlassen dieses Rieselfeldes die Zerstörung der N-haltigen organischen Substanz als beendet angesehen werden kann, da in der Regel eine weitere Abnahme des organischen N nicht mehr nachzuweisen war. Durch die nachträgliche Behandlung der Drainww. mit Kalkmilch wird eine nicht unerhebliche Verminderung des organ. Kohlenstoffes, welcher nicht in Form von flüchtigen Fettss. vorhanden ist, herbeigeführt. In den gereinigten Abww. findet sich der organische C fast nur noch in Form der Kalksalze von flüchtigen Fettss., und von dem in den ursprünglichen Abwässern enthaltenen organischen Gesamt-C erschienen durchschnittlich 72,7°/₀ vernichtet. Mit Recht legt

daher PROSKOWETZ auf die letzte Phase seines Reinigungsverf. ein besonderes Gewicht; sie bedeutet nach Vf. in der That eine sehr wesentliche und wertvolle Ergänzung der Reinigung von Abwässern mittels der Berieselung.

Das Endergebnis des PROSKOWETZ'schen Reinigungsverf. in Sokolnitz kann demnach dahin zusammengefaſst werden, daſs 70—75% der gesamten organischen Substanz, sowie speziell der stickstoffhaltigen, fäulnisfähigen zur Zerstörung gelangt, u. daſs Abwässer resultieren, die im wesentlichen die Reste der organischen Substanz in Form von fettsauren Salzen enthalten, die einer weiteren Zers. durch Fäulnis nicht mehr unterworfen werden können, u. die auch, wie wiederholte Verss. gezeigt haben, tage- u. selbst wochenlang an der Luft aufbewahrt werden können, ohne in stinkende Fäulnis zu geraten. Eine Anreicherung dieser als Restprodukte bei dem Reinigungsvorgang zu betrachtenden fettsauren Salze bei dem kontinuierlichen Kreislauf, den sie in Sokolnitz während der ganzen Campagne durchzumachen haben, war nicht nachzuweisen. Erst in der 10.—11. Betriebswoche stellte sich ein deutlich wahrnehmbares Anwachsen der gel. organischen Stoffe ein, welches aber eine Erklärung darin fand, daſs sich in dieser Zeit Störungen in der Wirkungsfähigkeit des oberen Rieselfeldes eingestellt hatten. Nach der Abnahme des Sauerstoffverbrauchs (Oxydierbarkeit mittels Chamäleon) berechnet sich der Reinigungseffekt im Durchschnitt zu 97,3%.

Der normale Verlauf des Reinigungsvorganges wird zum nicht geringen Teil von der Alkalität der Abwässer vor der Berieselung beeinfluſst. Man wird den Kalkzusatz zu den Abwässern so weit beschränken, als er zur Herbeiführung einer beschleunigten Sedimentierung in den Klärbassins unbedingt notwendig erscheint. Nach den in Sokolnitz gesammelten Erfahrungen dürfte hierzu eine Alkalität von 60 mg CaO ‰ in den aus den Klärbassins abflieſsenden Wässern ausreichen, um eine gute Sedimentierung zu ermöglichen. — Die früher ausgesprochene Vermutung, daſs Grundw. die Abww. in den Rieselfeldern in ihrer Zus. und damit den Vorgang der Reinigung beeinflussen könnte, hat sich nach den vorliegenden Unterss. des Vf.'s nicht bestätigt. Da bekanntlich nur ein Teil, u. zwar der ungleich kleinere, der Abww. einer Zuckerfabrik (Schnitzelpresse, Diffusion, Knochenkohlenwäsche etc.) einer so weitgehenden Reinigung unterzogen zu werden braucht, während alle übrigen durch möglichst gutes Sedimentierenlassen genügend weit gereinigt werden, so kann die Einführung dieses Reinigungsverf. wohl nur in den allerseltensten Fällen auf unüberwindliche Schwierigkeiten stoſsen. In Sokolnitz, wo von dem Gesamtw., das täglich rund 6000 cbm ausmacht, 600 cbm nach dem PROSKOWETZ'schen Verf. gereinigt werden, beträgt die gesamte Rieselfläche, die ungewöhnlich reich bemessen ist, 3,75 Hektar. Zu berücksichtigen ist weiter auch der Umstand, daſs hier, infolge der eigenartigen Verhältnisse bezüglich der Deckung des Wasserbedarfes, das gereinigte W. während der ganzen Campagne immer wieder in den Betrieb zurückgenommen werden muſs; überall dort, wo derart ungünstige Verhältnisse nicht obwalten, vereinfacht und erleichtert sich die der Reinigungsanlage zugewiesene Arbeitsleistung nicht unwesentlich. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **28**. 630—42. Agrikulturchem. Lab. Techn. Hochsch. Brünn.) PROSKAUER.

Russell W. Moore, *Die Analyse von Lupulin.* Unterss. von 25 Lupulinproben ergaben 9,5—24,39% Asche und 60,68—79,75% Ätherextrakt. Nur zwei von diesen Proben, die aus dem europäischen Handel stammten, enthielten das geforderte Minimum von 10% Asche, und 12 Proben lieferten weniger als das Minimum von 70% Ätherextrakt. Vf. fordert als unterste Grenzzahl für den Aschengehalt von Lupulin die Zahl 14,5%. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 987. 30/11. 1899.) PROSKAUER.

Weinstatistik *für Deutschland. XI.* Über den Verlauf der Kommissionssitzung in Metz am 24. und 25. Juni 1899 ist bereits Z. anal. Ch. **37**. 597; C. **98**. II. 1225

berichtet worden. Die Ergebnisse der Unters. 1897er Moste u. Weine werden nunmehr in ausführlichen Tabellen mitgeteilt. Die Unterss. umfassen folgende Weinbaugebiete: Rheinhessen, Bergstraße incl. Odenwald und Oberhessen, Mosel und Saar, Rheinpfalz, Baden, Lindau, Württemberg, Unterfranken und Elsaß-Lothringen. (Z. anal. Ch. **38**. 545—614. Oktober 1899.) Woy.

Henrik Bull, *Zur Analyse von Thranen*. Zur Trennung u. Charakterisierung der in Thranen vorkommenden Fettss. zerlegt Vf. sie in Gruppen solcher, 1. deren Kaliumsalze aus A. krystallisieren, 2., deren Natriumsalze aus A. krystallisieren, 3. deren Natriumsalze ll. in Ä. sind, 4. den Rest der Fettss. Hierdurch wurden z. B. aus weißem Dorschleberthran erhalten:

Gruppe	Gewicht der Fettss.	Säurezahl	Jodzahl
1	334 g	194,2	67,5
2	375 „	190	135,6
3	120 „	167	322,4
4	69 „	169	347

Die erste Gruppe enthält fast alle gesättigten Fettss., ferner SS. der Ölsäurereihe, die zweite Gruppe außer letztgenannter auch SS. der Linolsäurereihe, die dritte vorwiegend SS. der Reihen $C_nH_{2n-8}O_2$ und $C_nH_{2n-10}O_2$.

Diese Gruppen wurden nun weiter durch eine besondere Art fraktionierter Dest. zerlegt. Durch das auf 200° erwärmte Fettsäuregemisch wird ein kräftiger Strom überhitzten Wasserdampfes (ca. 200°) geleitet, die Dämpfe werden durch Vorlagen streichen gelassen, deren Temperaturen allmählich bis auf 100° sinken. Eine derartige Trennung z. B. der ersten Gruppe ergab:

Temperatur der Vorlage	Gewicht der Fraktion	Säurezahl	Jodzahl
160°	83,3	182	102,6
140°	95,5	280	62,4
120°	115,7	209	40
100°	14,2	212	33

Gesättigte Fettss. fanden sich in allen Fraktionen, in der ersten jedoch ausschließlich Stearins., in der zweiten viel der letzteren mit wenig Palmitins., in der dritten Fraktion fast nur Palmitins., in der niedrigsten Fraktion neben dieser noch ihre niedrigeren Homologen. Die sonst übliche Trennungsweise durch Abscheidung der gesättigten Fettss. als Bleisalze ist hier unzweckmäßig, da die Bleisalze erheblich l. in Ä. sind, und sich gleichzeitig auch Bleisalze anderer Fettss. abscheiden.

In fast allen untersuchten Thranen, mit Ausnahme des Dorschleberthrans, wurden Erukas., $C_{22}H_{42}O_2$, und eine neue S., $C_{20}H_{38}O_2$, F. ca. 20°, gefunden. Während diese beiden SS. in Ä. swl. Bleisalze geben, gab eine weitere, neu gefundene S. der Ölsäurereihe aus Leberthran, F. 24,5°, Säurezahl 171,6 mit 21 C-Atomen ein in Ä. ll. Bleisalz. In Heringsöl wurden zwei stark ungesättigte Fettss. nachgewiesen, $C_{20}H_{32}O_2$ und $C_{24}H_{40}O_2$, beide selbst bei —20° flüssig. Ihre Säurezahlen waren 179 u. 154,9, ihre Jodzahlen 344,5 und 279, D. ca. 0,95. (Chem.-Ztg. **23**. 996. 22/11. 1899. Versuchsstation für Fischereiprodd. in Bergen. Norwegen.) Woy.

Horace Koechlin, *Bleichen durch Dämpfen*. Die Stücke gehen nach der Wäsche durch Salzs. von 2° Bé., bleiben eine Stunde auf dem Haufen liegen, werden wieder gewaschen, gehen durch eine zehnfach verdünnte Lsg. von 10°igem Natriumhypochlorit, bleiben wieder eine Stunde auf dem Haufen liegen. Man wäscht, passiert

durch ca. achtfach verd. Natronlauge von 38° Bé., dämpft eine Stunde, wäscht, zieht noch einmal durch Hypochlorit, dann durch dünne Salzs., wäscht und trocknet. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **70.** 269. Versiegeltes Schreiben vom 21/5. 1883, geöffnet am 27/9. 1899.) MUHLERT.

Horace Koechlin, *Bleichverfahren mittels schwefligsauren Kalk.* Man zieht das Baumwollstück durch eine Lsg. von 100 g Kalk u. 500 g Natriumbisulfit von 40° Bé. in 1 l W., dämpft eine bis zwei Stunden bei 1—2 Atm., wäscht, säuert ab, wäscht wieder und trocknet. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **70.** 270. Versiegeltes Schreiben vom 26/1. 1887, geöffnet den 27/9. 1899.) MUHLERT.

Horace Koechlin, *Das Bleichen der pflanzlichen Faser mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd.* Auf 5 Stück gebraucht man ungefähr 1000 l W., 10 kg Ätznatron, 10 kg Seife, 1 kg calcinierte Magnesia, 30 l Wasserstoffsuperoxyd. Man bringt die Stücke im Waggon in den Mather-Platt bei $^3/_4$ Atm. ungefähr während 6 Stunden, wäscht dann, säuert ab, spült und trocknet. Das Weiſs ist viel schöner als bei Anwendung von Hypochlorit, und das Gewebe wird nicht angegriffen. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **70.** 271. Versiegeltes Schreiben vom 9/1. 1889, geöffnet den 27/9. 1899. MUHLERT.

F. Förster, *Zur Kenntnis der elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeiten.* Hauptsächlich auf Grund der Arbeiten des Vf.'s und seiner Schüler, über die schon früher berichtet worden ist, werden die Bedingungen auseinandergesetzt, unter denen eine möglichst günstige Darst. von Hypochlorit durch Elektrolyse von Chloriden zu erreichen ist. Eine groſse Stromdichte an der Kathode und eine möglichst niedrige Temperatur sind besonders wichtig, um die Reduktion des Hypochlorits zu verringern. Eine Grenze in der Hypochloritkonzentration ist auſser durch die Reduktion auch dadurch gegeben, daſs das Hypochlorit an der Entladung an der Anode teilnimmt und dadurch in deren Nähe saure Rk. und somit Chloratbildung hervorruft. Ein gröſserer Gehalt als 0,3 g Hypochloritsauerstoff = 1,33 g bleichendem Chlor in 100 ccm ist nicht empfehlenswert. Ein besonderer Vorzug der elektrolytischen Hypochloritbildung ist die neutrale Rk. und die Abwesenheit unl. Salze. Von den technisch wichtigen Verfahren werden diejenigen von KELLNER u. von HAAS u. OETTEL eingehend besprochen, und es werden die Gründe auseinandergesetzt, die das Verf. von HERMITE irrationell gemacht haben. (Chem. Ind. **22.** 501—6 u. 534—38. 15/11. und 1/12. 1899. Dresden.) BODLÄNDER.

P. Friedländer, *Zur Einheitlichkeit des Chrompatentgrüns A.* Entgegen dem Referenten der Chem.-Ztg. **23.** 383. 446. 628. 739. 822 fand Vf., daſs das Chrompatentgrün A der Firma KALLE & Co. technisch völlig einheitlich ist und nur Spuren eines fuchsinroten Monoazofarbstoffes enthält, die auf die Ausfärbungen ohne jeden Einfluſs sind. Allerdings hat man beim Aufstreuen des Chrompatentgrüns A auf gewöhnliches (etwas kalkhaltiges) W. den Eindruck eines Farbstoffgemenges, da dieser Farbstoff mit Kalksalzen einen unl. braunroten bis braunvioletten Nd. giebt. Man kann daher Chrompatentgrün A direkt zum Nachweis von Kalk in Filtrierpapier benutzen, da seine heiſse blaue Lsg. darauf bei Ggw. von Kalk eine deutliche rote Zone innerhalb und am Rande der blauen bildet. Auch gehört das Chrompatentgrün A anscheinend zu den Farbstoffen, die aus ihrer Lsg. unter gewissen Bedingungen in einer Form ausgeschieden werden, in der sie sich nach dem Filtrieren und Trocknen in W. so fein verteilen, daſs sie den Anblick einer wahren Lsg. gewähren. So erhält man mit Chrompatentgrün A in der Kälte eine grüne Lsg., die aber beim Stehen und sofort beim Kochen in Blau umschlägt. Tröpfelt man die grüne Lsg. in destilliertes W., so erscheinen die Farbstofffäden u. Wolken nur in der Durchsicht grün, in der Aufsicht braunrot, während die wahre blaue Lsg. hierin keinen

Unterschied zeigt. Derartige kalte Lsg. sind offenbar nur Suspensionen krystallinischen Farbstoffes. So verhält es sich wohl auch mit den kk. u. ww. Lsg. von der Kombination Benzidin + 2 Mol. K-Salz, von Diamantschwarz und Diamantgrün, und ist so vielleicht auch die bekannte Bügelunechtheit vieler blauer Baumwollazofarbstoffe zu erklären, die in der Hitze ihre Nuance auf der Faser nach Rot hin ändern. — Zum Schlufs hebt Vf. hervor, dafs die Zuverlässigkeit der GOPPELSROEDER'schen Kapillaritätsprobe nicht beeinträchtigt wird, wofern man sie mit der blauen Lsg. des Chrompatentgrüns A und mit reinem extrahierten Filtrierpapier anstellt. (Färberzeitung **10.** 357—58 15/11. 1899.) ROTH.

H. Erdmann, *Über die Kuppelungsfähigkeit der Amidonaphtoldisulfosäure K und über Chrompatentgrün A der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh.* Auf Veranlassung der Firma KALLE & Co. hat Vf. über Darst. und Eigenschaften des Chrompatentgrüns A, sowie über einige damit im Zusammenhang stehende Fragen eigene Verss. angestellt, deren Ergebnisse (s. auch vorst. Ref.) zu folgenden Schlüssen geführt.

I. *Diazosalicyls.* läfst sich in saurer Lsg. mit Amidonaphtoldisulfos. K, sowie mit den o-Amidoazofarbstoffen aus K-Säure mit Diazobenzol und dergl. nicht in technich befriedigendem Mafse vereinigen. Wendet man aber statt der Diazosalicyls. deren Kombination mit α-Naphtylamin oder mit den CLEVE'schen α-Naphtylaminsulfoss. an, im Sinne des französischen Patentes 282619, so entstehen in glatten Rk. einheitliche Farbstoffe.

II. Der im Handel befindliche Farbstoff Chrompatentgrün A wird von der Firma KALLE & Co. nach dem Patent 282619 dargestellt und ist einheitlich. (Färberzeitung **10.** 358—60. 15/11. [20/10.] 1899. Unterr.-Lab. f. angew. Chem. Halle.) ROTH.

Kalle & Co, *Bemerkungen zu den vorstehenden Abhandlungen über Chrompatentgrün.* Unter Bezugnahme auf die in den vorst. Reff. wiedergegebenen Gutachten über das Chrompatentgrün A verwahren sich Vff. gegen die Kritik in der Chem.-Ztg. (l. c.) und stellen die daselbst gemachten Angaben über die Bezeichnung „K-Säure" und „Sedanblau", resp. „Bleu d'Elboeuf" (in den lateinischen Ländern) richtig. (Färberzeitung **10.** 360—61. 15/11. 1899.) ROTH.

Victor Flick, *Die Wolle. Beitrag zum Studium ihrer chemischen Natur, Veränderungen ihrer Eigenschaften durch die Einwirkung salpetriger Säure.* Man ist gewohnt, die gleichzeitig sauren u. basischen Eigenschaften der Wollfaser durch die Annahme zu erklären, dafs sie nach Art der Amidocarbonsäuren $NH_2X \cdot COOH$ zusammengesetzt sei. PAUL RICHARD glaubte, das Vorhandensein der NH_2-Gruppe direkt nachgewiesen zu haben, als er bei Einw. von Nitrit und dann von alkal. Lsgg. von Phenolen Farbstoffbildung beobachtete. PRUD'HOMME zeigte dann, dafs NH_2-Gruppen nicht vorhanden sein können, da bei Behandlung mit Ameisens. u. schwefliger S. keine Verb. mit s. Eigenschaften entsteht, eine sonst allen NH_2-Verbb. eigentümliche Rk. Vf. hat nun bei Wiederholung der RICHARD'schen Versuche folgendes beobachtet. Wird die Wolle bei Ausschlufs des Lichts mit angesäuerter Nitritlsg. behandelt, so färbt sie sich nach einiger Zeit lebhaft gelb. Am Licht, besonders beim Kochen mit W., wird sie rasch braun, durch Ätznatron nimmt sie eine dunkelbraune, durch SS. gelb werdende Färbung an. Die durch Alkalicarbonate hervorgerufene Braunfärbung wird durch SS. nicht verändert. $SnCl_2$ entfärbt sie rasch. Bemerkenswert ist jedoch besonders, dafs die mit Nitrit behandelte Wolle erhöhte Affinität zu basischen und verminderte zu sauren Farbstoffen zeigt. Längere Belichtung stellt die ursprünglichen Eigenschaften der Wolle wieder her, nur färbt sie sich noch mit Alkk. orange. Bei Einw. einer mäfsig konz. neutralen Lsg. von Natriumnitrit nimmt Wolle eine gelbe Farbe an, die bei nachheriger Erwärmung auf 100—110° in ein eigentümliches Orange-rosa übergeht. Die mit salpetriger S. behandelte Wolle giebt mit aromatischen Hydroxylverbb. schon von RICHARD be-

obachtete Färbungen. Dieselben werden durch SS. verändert und lassen sich bei Behandlung mit Metallsalzen ähnlich wie Beizenfarbstoffe fixieren. Vf. glaubt, daſs die mit HNO_2 behandelte Wolle nicht als diazotiert, sondern als nitrosiert zu betrachten sei. Bei der weiteren Einwirkung von aromatischen Hydroxylverbb. würde eine Verschiebung eintreten, indem das NO die Orthostellung zum OH einnimmt. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **70**. 221—26. Mai—Juli 1899.) MUHLERT.

E. Grandmougin und **H. Bourry**, *Bericht über den Artikel „die Wolle" von V. Flick.* (S. vorst. Referat). Vff. bestätigen die Angaben von FLICK, glauben jedoch nicht sich von der nitrosierten Wolle praktische Erfolge versprechen zu sollen. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **70**. 227—30. Mai—Juli 1899.) MUHLERT.

C. Killing, *Der weiſse Beschlag an Rauchfängern und Cylindern der Gasglühlichtapparate und seine Beziehungen zum Glühkörper- und Leuchtgas.* Die Analyse des durch Abkratzen der unteren Seite der kleinen, in der Spitze der Lyren etwa 15—20 cm über dem Gasglühlichtcylinder frei hängenden, kupfernen Glocken gewonnenen Beschlages, der stets schwarze Schüppchen von CuO enthielt, lieferte folgendes Ergebnis (Material I. war in Delstern i/W., Material II. in Düsseldorf gesammelt):

	In Wasser unlöslich				In Wasser löslich	
	SiO_2	Fe_2O_3	Edelerden	CuO	Edelerden	H_2SO_4
I.	0,30	0,21	0,55	8,90	0,83	30,76
II.	0,81	0,61	Spur	2,16	0	30,48

	In Wasser löslich				
	CuO	Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2O
I.	28,70	0	0,76	0,28	28,03
II.	31,45	0,58	0,70	0,15	32,02

Aus der Analyse geht hervor, daſs der Beschlag an den kupfernen Rauchfängern im wesentlichen aus $CuSO_4$ besteht. Der weiſse Beschlag an den Glascylindern und porzellanenen Rauchfängern hat, von Spuren von NH_3 abgesehen, immer nur H_2SO_4 ergeben, doch ist die Menge derselben sehr gering, da die nicht leitende Porzellanglocke so heiſs wird, daſs sich die Säuredämpfe daran nicht kondensieren können. Die Ggw. von SiO_2, Fe_2O_3, CaO, MgO im Beschlag ist leicht zu erklären. Diese Bestandteile stammen entweder aus den Staubpartikelchen, die beim Passieren der Flamme verascht werden und sich dann unter der Glocke ansetzen, oder sie werden mechanisch durch den Gasstrom aus dem Strumpf mit nach oben gerissen. Auf die letztgenannte Weise sind auch die Edelerden in den Beschlag gelangt. Von einer Verflüchtigung der Edelerden oder einer gröſseren Flüchtigkeit des Ceroxyds vor dem Thoroxyd kann nicht die Rede sein. Photometrische Messungen ergaben, daſs die aus dem Beschlag I. gewonnenen Edelerden nicht mehr Ce enthielten, als der Glühkörper selbst.

Bezüglich der im Beschlag sich findenden H_2SO_4 führt Vf. den Nachweis, daſs der H_2SO_4-Gehalt des käuflichen Thornitrats an der B. des Beschlages keinen Anteil hat. Die H_2SO_4 stammt vielmehr nur aus der geringen, im Leuchtgas enthaltenen Spur Schwefel. Ob die Ansicht von PRIWOZNIK (J. f. Gasbel. **36**. 71), daſs weder leuchtende, noch nichtleuchtende Steinkohlengasflammen ungebundene H_2SO_4 entwickeln, richtig ist, läſst sich zur Zeit wegen der geringen Menge der an den por-

zellanenen Rauchfängern nachgewiesenen freien H_2SO_4 nicht entscheiden. Andererseits mufs jede Berührung der Abgase oder auch der Flammen selbst mit Kupfer oder Messing H_2SO_4 erzeugen, sobald sich CuO gebildet hat. Eine Unters. der gesamten Abgase unter Verwendung metallfreier Apparate wird diese Frage entscheiden und erkennen lassen, ob und welchen Anteil das Ceroxyd des Thor-Cer-Strumpfes an der Oxydation des SO_2, bezw. des S des Leuchtgases zu H_2SO_4 nimmt. (J. f. Gasbel. **42**. 841—43. 9/12. 1899.) DÜSTERBEHN.

L. **Körting**, *Bemerkungen über den gegenwärtigen Stand der Acetylenbeleuchtung.* Nach einigen einleitenden Worten über die rasche Entw. der Acetylenindustrie bespricht Vf. zunächst die Darst. des Calciumcarbids, insbesondere verschiedene Konstruktionen des elektrischen Ofens. Auf das Acetylen selbst übergehend, weist Vf. darauf hin, dafs man die gewöhnlichen Gaseinrichtungen, Röhrenleitungen etc. mit völliger Sicherheit beim Acetylen gebrauchen kann, ohne die B. einer explosiven Acetylenmetallverb. befürchten zu müssen. Er hebt weiter die grofse Explosionsgefahr hervor, die eine Vermischuug von Acetylen mit Luft in den Grenzen von 0,25 bis 26 Teilen Luft auf 1 Teil Acetylen mit sich bringt. Dagegen verliert komprimiertes Acetylen, das sich, sobald es nur an einer Stelle auf die Zersetzungstemperatur erhitzt wird, sofort in der ganzen M. unter plötzlicher Wärmeentw. und entsprechender Drucksteigerung zers., diese Eigenschaft, wenn es mit Fettgas gemischt wird. Gasgemische von 20 bis 40 Teilen Acetylen und 80 bis 60 Teilen Fettgas, auf 7 Atm. komprimiert, können auf keine Weise zur Zers. gebracht werden. Andererseits mufs man von dem Gebrauch fl. Acetylens als Beleuchtungsmaterial völlig absehen; es wird von den Behörden als Sprengmittel betrachtet.

Vf. erwähnt ferner, dafs nach den Unterss. von THOMAS OLIVIER die Einatmung von Acetylen nicht gefährlicher ist, als die von Leuchtgas. Als Beleuchtungsstoff eigne sich das Acetylen besonders gut, wenn es sich um die genaue Erkennung von Farben handelt, desgl. lasse sich bei diesem Licht vertrefflich photographieren. — Hieran schliefst sich eine Beschreibung der Entwickler und Brenner. — Vf. berechnet die Kosten für eine 25 HK-Flamme, die 15 l verbraucht, unter Zugrundelegung eines Preises von 40 Mk. pro 100 kg Carbid auf 2,5 Pf., während die 25 HK-Petroleumflamme etwa 1,8 und die 25 HK-Auerlichtflamme bei einem Verbrauch von 60 l und 25 Pf. Gaspreis incl. Strumpf 1,7, bei 16 Pf. Gaspreis 1,16 Pf. kostet. (Schlufs folgt.) (J. f. Gasbel. **42**. 843—48. 9/12. 1899. Verhandl. der 39 Jahresvers. zu Cassel.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Dünger, Phosphate **Charles Ranson** und **Henri Gouthière**, Paris, *Verfahren zur Wiedergewinnung der zur Anreicherung carbonathaltiger Phosphate benutzten schwefligen Säure.* Das Verfahren bezweckt die bekannte Anreicherung carbonathaltiger Phosphate (Kreidephosphate) mittels wss. schwefliger S. rationeller zu machen. Danach wird die bei dieser Behandlung aus dem Calciumcarbonat des Rohgesteins (phosphathaltiger Kreiden) entstehende Calciumbisulfitlsg. (erste Reaktion) zur Hälfte ihrer Menge durch Erhitzen in schweflige Säure und Calciumsulfit zerlegt (zweite Reaktion), letzteres durch Glühen mit Kohle in Calciumsulfür umgewandelt (dritte Reaktion) und dieses durch Behandlung mit der bei der ersten Reaktion frei werdenden Kohlens. in Calciumcarbonat und Schwefelwasserstoff umgesetzt (vierte Reaktion), hierauf letzterer in die andere Hälfte der durch Reaktion 1 erhaltenen Calciumbisulfitlsg. eingeleitet, und aus letzterer dadurch zu

schwefliger Säure verbrennbare Schwefel abgeschieden, während aus der gebildeten Lsg. von Calciumhyposulfit durch Erhitzen ein aus Schwefel und Calciumsulfit bestehender Nd. erhalten wird, aus welchem durch Verbrennen schweflige S. und Calciumsulfat gewonnen wird, welch' letzteres man dem Calciumsulfit bei Reaktion 3 hinzufügt. (Patentbl. **20**. 876. DRP. 105387. 11/11. 98.)

Glas. **The Improved Electric Glow Lamp Co. Ltd**, London, *Verfahren und Vorrichtung zum Versilbern oder Vergolden von Glas, Porzellan und anderen Gegenständen durch Aufspritzen der Metallisierflüssigkeit.* Bisher wurden zum Versilbern oder Vergolden von Gegenständen Metalllsgg. verwendet, welche mit dem reduzierenden Mittel vermischt waren, so daſs die Lsgg. oft schon in den Flüssigkeitsbehältern reduziert wurden, was mancherlei Übelstände zur Folge hatte. Diese Nachteile werden dadurch vermieden, daſs die in getrennten Gefäſsen sich befindenden Lsgg. des Metalles und des Reduktionsmittels durch getrennte, mit konvergierenden Ausströmungsdüsen versehene Strahlrohre auf die zu überziehenden Gegenstände aufgespritzt werden, so daſs die Mischung und Zers. der verwendeten Lsgg. erst auf der Oberfläche des Gegenstandes bewirkt wird. Um den Flüssigkeitsstrahl zerstäuben zu können, ist der App. mit einem Zuleitungsrohr für Druckluft versehen, welche durch einen Hahn reguliert werden kann. (Patentbl. **20**. 906. DRP. 105517. 14/12. 98.)

Thonwaren. **I. B. Wahlen**, Köln a. R., *Verfahren und Einrichtung zum Trocknen von Thonwaren.* Um ein Reiſsen und Verziehen der Thonwaren zu verhindern, sowie eine reine Farbe derselben zu erzielen, werden die Thonwaren einem in der ganzen Länge des Trockenraumes annähernd gleichen Luftstrom von zunehmender Temperatur und abnehmendem Feuchtigkeitsgehalt ausgesetzt, der durch Mischung zweier Luftströme erzeugt wird; der eine derselben besitzt eine geringe Temperatur und einen gewissen Feuchtigkeitsgehalt, während der andere vollkommen trocken und überschüssig heiſs ist. (Patentbl. **20**. 936. DRP. 104617. 21/12. 97.)

Alphonse Joseph Antoine Berthelier, Lyon, *Brennofen mit mehreren Muffeln.* (Patentbl. **20**. 869. DRP. 105119. 23/6. 98.)

Jacobiwerk, Meiſsen, *Naſskollergang mit rotierendem Teller.* (Patentbl. **20**. 869. DRP. 105256. 28/12. 98.)

Gustave Louis Siéver, London, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von keramischen Platten mit Drahtgewebeeinlage.* Das Drahtgewebe wird durch einen mit dickflüssiger Thonmasse gefüllten Trichter oder sonstigen Behälter hindurchgezogen und die hierbei an dem Drahtgewebe anhaftende Thonmasseschicht gleichmäſsig verteilt, worauf man die gewonnenen Platten trocknet und in einem Muffelofen brennt, um sie schlieſslich erforderlichenfalls zu verzieren und dann nochmals zu brennen. (Patentbl. **20**. 935. DRP. 105816. 8/7. 98.)

Paul Schleich, Hohenneuendorf, Mark, *Brennofen der keramischen Industrie für ununterbrochenen Betrieb mit über einander angeordneten Kammern.* Dieser zweietagige Ofen zum Brennen von glasierten Ziegeln, Verblendsteinen und feinen Thonwaren hat zum Zweck, in den unteren Kammern durch zweckmäſsige Zuführung der Heizgase ein gleichmäſsiges Brennen der Waren zu bewirken und die Gase von den unteren Kammern nach den oberen überzuführen, wo sie zum Brennen feinerer Thonwaren, welche eine so hohe Temperatur nicht vertragen, verwendet werden können. Ferner ist die Einrichtung getroffen, die aus der oberen Kammer austretenden Gase entweder unter den Feuerungsraum der nächstfolgenden unteren Kammer führen oder zum Beheizen der oberen Kammernreihe verwenden zu können. (Patentbl. **20**. 895. DRP. 105817. 8/12. 98.)

Brenn- u. Leuchtstoff. **Heinrich Hempel**, Berlin, *Einrichtung zur Bereitung von festem Spiritus.* Der Spiritus wird in einer mit Rührwerk versehenen Blase mit der zum Festmachen dienenden Maſse (Seife u. dgl.) erhitzt u. der überdestillierende und wieder kondensierte Spiritus in die Blase zurückgeleitet, bis er die nötige Konsistenz erlangt hat. (Patentbl. **20**. 848. DRP. 104952 20/1. 99.)

Rudolf Langhans, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern, welche aus vanadinhaltigem Zirkonoxyd, bezw. Thoroxyd bestehen.* Die nach Patent 92021

hergestellten Glühkörper aus vanadiumhaltigem Zirkon-, bezw. Thoroxyd zeigen nach längerer Brenndauer einen Abfall der Leuchtkraft, weil der Vanadiumgehalt unwirksam geworden ist. Man kann dem entgegenwirken, wenn man der M. des Glühkörpers einen gewissen Gehalt von Erdalkali (BaO, CaO, SrO) giebt. Die beste Wirkung wird erzielt, wenn ein neutrales Thorat oder Zirkonat $RO_2 \cdot R'O$ entsteht. Die B. eines basischen Salzes ist durchaus zu vermeiden, ein geringes Vorherrschen des sauren Bestandtheils (ThO_2, ZrO) ist dagegen weniger schädlich. (Patentbl. **20.** 858. DRP. 105172. 18/5. 97.; Zus.-Pat. zu 92021. 27/6. 96.; vgl. C. **97.** II. 608.)

Stanislaus Bandrowski, Krakau, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Anheiz- und Brennstoff.* Von seinem Feuchtigkeitsgehalt befreites Holz wird in drei Abschnitten hinter einander bei einer Temperatur von 200° in Mineralöle von hohem Siedepunkt gesenkt, hierauf unmittelbar in ein kaltes Bad der Mineralöle oder deren Rückstände oder ein Gemisch beider getaucht und schliefslich nochmals in heifse Mineralöle eingelegt. Hiernach läfst man die Holzstücke abtropfen und trocknen. (Patentbl. **20.** 848. DRP. 105196. 15/12. 98.)

I. A. Bellon-Lencauchez, genannt **Lencauchez**, Paris, *Neues System eines Gaserzeugers.* Bei diesem neuen Gaserzeuger passiert das durch die hohlen Roststäbe vorgewärmte, zur Gaserzeugung dienende W. eine Reguliervorrichtung, welche nur so viel W. in den Erzeuger fliefsen läfst, als dort wirklich verdampft wird, während das überschüssige W. durch einen mit Schraube und Handrad einstellbaren Überlauf entfernt wird. (Patentbl. **20.** 858. DRP. 105223. 3/4. 97.)

Deutsche Carbid- und Acetylengesellschaft, G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Acetylenkohlensäuremischung.* In einem besonderen Behälter erzeugtes kohlensaures W., welches unter einem Druck von 3 bis 4 Atmosphären steht, wird zweckmäfsig fein zerstäubt auf das Carbid aufgebracht. (Patentbl. **20.** 859. DRP. 105224. 5/10. 97.)

Wilh. Heinr. Aug. Sieverts, Hamburg-Uhlenhorst, *Verfahren zur Härtung und Formung des Scheitels von Glühkörpern für Gasglühlicht zu einem festen Ringe oder Schirmchen.* Um dem Kopf von Glühstrümpfen eine zweckmäfsige Form zu geben und die Widerstandsfähigkeit an dieser besonders gefährdeten Stelle wesentlich zu erhöhen, läfst man in das Innere des Strumpfes gegen dessen Spitze in üblicher Weise eine Prefsgasflamme strömen, behandelt aber dieselbe Stelle des Strumpfes gleichzeitig auch von aufsen mit einer Gebläseflamme. Dadurch schwinden alle Falten, und das Gefüge wird besonders hart und widerstandsfähig. (Patentbl. **20.** 859. DRP. 105255. 9/2. 98.)

Emil Merz, Kassel, *Gasreiniger.* (Patentbl. **20.** 859. DRP. 105286. 23/9. 98.)

Sigismond de Szepcyński, Wien, *Vorrichtung zur Konstanterhaltung der Antriebskraft für Transportschnecken an Acetylenentwicklern.* (Patentbl. **20.** 883. DRP. 105362. 3/2. 98.)

Carl Dellwik, Stockholm, *Verfahren zur Herstellung von Wassergas.* Während bei den bisherigen Wassergasverfahren darauf hingearbeitet wurde, während der Warmblaseperioden nur so viel Luft bei hoher Kohlenschichtung einzuleiten, dafs dadurch die Kohle nicht vollständig zu Kohlens., sondern nur zu Kohlenoxyd, welches als solches zu Heizzwecken verwendet wurde, verbrannt wurde, wird auch vorliegenden Erfindung durch Einblasen von sehr viel Luft die Kohle während des Warmblasens zu Kohlens. verbrannt. Hierdurch ensteht eine viel höhere Verbrennungswärme, wodurch eine beträchtliche Ersparnis von Brennmaterial eintritt, so dafs das Volum des aus einer gegebenen Menge Brennmaterial gewonnenen Wassergases verdoppelt wird, die Zeit des Aufblasens dagegen verkürzt und die der Wassergaserzeugungsperiode beträchtlich verlängert wird. Bei Ausführung des Verf. wird man, je nachdem man eine höhere oder niedrigere Schichtung des Brennmaterials anwenden will, die Luftmenge (durch erhöhten Druck) vergrössern oder verkleinern müssen, damit eine vollkommene Verbrennung zu Kohlens. während der Aufblasperioden erreicht wird. Man kann also ebensowohl die Schichthöhe nach einem gegebenen Winddruck, als auch umgekehrt den Winddruck nach einer gegebenen Schichthöhe regulieren; in allen Fällen aber wird man auf Grund des Experimentes zu konstanten Verhältnissen gelangen, welche bei dem gegebenen Winddruck eine bestimmte Schichthöhe beizubehalten erfordern. (Patentbl. **20.** 921. DRP. 105511. 1/12. 96.)

Società italiana pel carburo di calcio, acetilene ed altriggs, Rom, *Streuvorrichtung für Calciumcarbid.* (Patentbl. **20**. 883. DRP. 105514. 8/6. 98.)

Le Debruyne, Brüssel, *Zellentrommel zur Carbidzuführung für Acetylenentwickler.* (Patentbl. **20**. 883. DRP. 105515. 15/6. 98.)

Gustav Schultz, München, *Verfahren, die Leuchtgas- und Koksgewinnung durch Erhöhung der Ausbeute an Benzol u. dgl. gewinnbringender zu gestalten.* Nach dem Verf. des Hauptpatentes wird bei der Leuchtgas- und Koksfabrikation eine Erhöhung der Ausbeute an Bzl. und analogen wertvollen aromatischen KW-stoffen dadurch erzielt, dafs man die nach der Extraktion der im Steinkohlenteer enthaltenen wertvollen aromatischen KW-stoffe und nach Abtrennung des Peches entfallenden öligen Rückstände behufs ihrer Zers. in die gefüllten Retorten, bezw. Koksöfen während des Vergasungs- oder Verkokungsprozesses oder nach seiner Beendigung einleitet und das hierbei erhaltene Destillat zur Kondensation führt. Diese Einführung während oder nach dem Verkokungsprozefs wird nach vorliegendem Verf. dadurch vereinfacht, dafs man die öligen Rückstände mit der Kohle mischt und beim Chargieren der glühenden Öfen, bezw. Retorten zusammen mit der Kohle einführt. Es erfolgt dann die Zers. der Öle nach Schlufs der Öfen, bezw. Retorten. (Patentbl. **20**. 883. DRP. 105582. 29/11. 96. Zus.-Pat. zu 101863. 22/10. 96.; vgl. c. **99**. I. 1120.)

Fette, Öle und Seifen. **Klug** und **Wolff**, Dehnitz-Wurzen, *Herstellung eines als Wollschmelze, bezw. Spinnöl, auch für Entgerberung und Walke geeigneten Mittels.* Das Verf. des Hauptpatentes ist dahin abgeändert, dafs die Fetts. in Form einer Seife mit Türkischrotöl (Sulfofetts., bezw. sulfofettsaurem Alkali) benutzt wird, oder dafs dem Türkischrotöl das Alkali zugesetzt, bezw. überschüssiges Alkali enthaltendes Türkischrotöl angewendet und hierzu Fetts. zugefügt wird. Das nach dem Hauptpatent und nach dem vorliegenden Verf. hergestellte Produkt kann als Baumwollnetzbeize und zum Weichmachen gefärbter Baumwollgarne verwendet werden. (Patentbl. **20**. 858. DRP. 105203. 27/6. 97., Zus.-Pat. z. 99587. 21/5. 96.; vgl. C. **99**. I. 397.)

Charles de la Roche, Paris, *Verfahren zur Reinigung von Ölen mittelst Calciumcarbids.* Flüchtige und nichtflüchtige Öle werden mit Calciumcarbid behandelt, wodurch aus den Ölen W., S. und schleimige Verunreinigungen entfernt werden. (Patentbl. **20**. 882. DRP. 105570. 11/12. 98.)

Wilhelm Rivoir, Offenbach a. M., *Zuführungsvorrichtung für die flüssige Masse an Kühlapparaten für Seife u. dgl.* Um flüssige Seife in dünner Schicht schnell zum Erstarren zu bringen, bringt man sie auf eine rotierende Trommel, an deren Umfang an einer passenden Stelle ein nach aufsen geschlossener Behälter, welcher die flüssige Seife enthält, angebracht ist, auffliefsen. Der Behälter liegt an der offenen Seite mit drei Wänden dicht an der Trommel an, während zwischen dieser und der vierten Wand des Behälters zwecks Hindurchlassens der mitgenommenen Seifenschicht ein kurzer Zwischenraum verbleibt. Der Behälter steht mit dem Reservoir für die flüssige Seife in Verb. und ist, um letztere in flüssigem Zustande zu erhalten, heizbar eingerichtet. (Patentbl. **20**. 921. DRP. 105668. 22/11. 98.)

Holz. **Paul Aulich**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines steinartigen Überzuges auf Holzwaren.* Um dem Holz ein steinartiges Aussehen zu geben, wird es an seiner Oberfläche durch die Holzsubstanz angreifende Agenzien (z. B. Chromsäure, unterchlorige S.) bis zu einiger Tiefe teilweise zerstört. Die so gebildete Schicht wird mit mineralischen Stoffen inkrustiert und durch Bindemittel (z. B. Wasserglas, Harz) auf dem unverändert gebliebenen Kern des Holzes befestigt. Die inkrustierte Schicht kann auch zunächst mit einem anorganischen Härtemittel gehärtet und nach dem Trocknen mit organischen Bindemitteln (z. B. Stearin) getränkt werden. Die durch Ätzung gebildete Schicht kann auch auf die Weise inkrustiert werden, dafs man die Schicht mit einer Beize, z. B. Aluminiumsulfalt, durchtränkt und diese durch Fällungsmittel zers. (Patentbl. **20**. 909. DRP. 105204. 14/1. 98.)

Max Bachert, New-York und **David Webster O'Neil**, Newark, *Verfahren der Vorbehandlung von zu imprägnierendem Holz.* Um das Holz für die nachfolgende Imprägnierung geeignet zu machen, wird dasselbe in einem Behälter mit einer mit W. gesättigten Atmosphäre umgeben, deren Temperatur unter dem Kp. des W. liegt. (Patentbl. **20**. 887. DRP. 105635. 11/3. 98.)

Plastische Massen. **Bertram George Work** und **John Fullerton Palmer**, Chicago, *Verfahren zur Herstellung von Hohlgegenständen aus Kautschuk unter Benutzung der Versteifung durch Abkühlung.* Der aus rohem oder schwach vulkanisiertem Kautschuk gebildete Gegenstand wird in eine Form gebracht, in welcher er zweckmäſsig durch in den Hohlraum eingepreſste, auf ungefähr —20 bis —30° abgekühlte Luft versteift wird. Nach Herausnahme des Gegenstandes wird der Kautschuk ohne Dorn weiter bearbeitet und mit Gewebe, oder anderem Stoff, oder weiteren Kautschuklagen bekleidet. (Patentbl. **20**. 924. DRP. 105691. 9/2. 98.)

Papier. **Ludwig Kaufmann**, Fürth i. B., *Verfahren zum Färben von Metallpapier auf der Cylinderfärbemaschine.* Als Färbemittel dient eine mit Anilinfarbstoffen versetzte wässerige Borax-Schellacklsg. (Patentbl. **20**. 892. DRP. 105663. 4/5. 98.)

Leder. **Wilhelm Kerkmann**, Geldern i. Rhld., *Verfahren zum Körnen (Chagrinieren) von Leder mittels gekörnter Platte und glatter Druckwalze.* Das Verf. besteht darin, daſs das Leder auf einer gekörnten, eventuell geheizten Platte mittels einer glatten Druckwalze bearbeitet wird. (Patentbl. **20**. 905. DRP. 104629. 15/9. 98.)

Alfred Ziegler, Pilsen, *Verfahren zur Gerbung tierischer Haut durch wechselnde Anwendung von Sulfitcelluloseablauge und Metalllösungen in getrennten Bädern.* Die tierische Haut wird einerseits mit Sulfitcelluloseablauge, andererseits mit Lsgg. der Alkalichromate oder wasserlöslicher Salze des Aluminiums, Eisens, Kupfers, Chroms in getrennten Bädern behandelt. Die letztgenannten Salze können auch abwechselnd mit der Abfalllauge und den Chromaten zur Verwendung kommen. Das mittels vorstehenden Verf. erzeugte Leder soll das durch Mineralgerbung erhaltene an Güte bedeutend übertreffen. (Patentbl. **20**. 905. DRP. 105669. 9/6. 97.)

Nahrungsmittel. **August Leonhardi**, Dresden-N., *Verfahren zur Stempelung von Fleisch.* Zur Stempelung von Fleisch werden in KW-stoffen gel. Fettfarben (fettsaure oder harzsaure Farbstoffe) verwendet. Die Lsg. wird zweckmäſsig mit in ihr löslichen harzartigen Substanzen als Verdickungsmittel versetzt. (Patentbl. **20**. 865. DRP. 105107. 15/9. 97.)

L. Wüstenhagen, Hecklingen b. Staſsfurt, *Verfahren zur Herstellung eines oxalsäurearmen zuckerreichen Viehfutters aus Rübenköpfen und -blättern.* Die Rübenköpfe und Rübenblätter werden zunächst in wärmerem Luftstrom getrocknet, worauf die fertige Trocknung in zerkleinertem Zustande bei niederer Temperatur stattfindet. Die Zerkleinerung des Materials kann während des Trocknens innerhalb des Trockenofens und das Fortbewegen des Trockengutes in der Richtung des wärmeren Luftstromes stattfinden. Bei dieser Art des Trocknens wird die Zers. der Oxalsäure herbeigeführt, bezw. beschleunigt oder vervollständigt. (Patentbl. **20**. 865. DRP. 105146. 23/4. 97.)

Lodewyk Hendrik Engelkens, Groningen, Holland, *Apparat zur Abscheidung des Fruchtsaftes aus Kartoffelreibsel behufs Gewinnung von Eiweiſsstoffen.* Der die löslichen Eiweiſsstoffe enthaltende Kartoffelfruchtsaft wird aus dem Kartoffelbrei mittels eines kontinuierlich wirkenden Saugfilters gewonnen; dasselbe besteht aus einem Filtertuch ohne Ende, unter welchem sich ein zum Aufsaugen des abgenutschten Saftes bestimmter, unter Vakuum zusetzender Behälter befindet. Das Ganze wird von einem Kasten umgeben, der zur Aufnahme des vom Safte befreiten, vom Filtertuch kommenden Reibsels dient. (Patentbl. **20**. 865. DRP. 105284. 16/4. 98.)

Franz Blume, Waldenburg i. Schl., *Apparat zum luftfreien Füllen von Flaschen mit gashaltigen Flüssigkeiten, insbesondere mit kohlensäurehaltigem Mineralwasser.* (Patentbl. **20**. 892. DRP. 105350. 17/4. 98.)

Niels Bendixen, Kopenhagen, *Verfahren zur Sterilisierung von Milch unter Ausschluſs der Luft in Gegenwart von Kohlensäure.* Die Milch wird zunächst zwecks Austreibung der Luft m. Kohlens. gesättigt und hierauf bei etwa 129° unter Druck gekocht. Die nach der Abkühlung in der Milch noch enthaltene freie Kohlensäure wird durch Einleiten von steriler Luft entfernt. (Patentbl. **20**. 892. DRP. 105351. 29/5. 98.)

E. Ilse und **Ad. Spiecker**, Honnef a. Rh., *Verfahren, Margarine von Butter unterscheidbar zu machen.* Bei der Fabrikation der Margarine werden dem Rahmfettgemisch vor der sogenannten Verbutterung in Ol gel. Amidoderivate des Azobenzols (z. B. Dimethylamidoazobenzol), deren Löslichkeit in Fett 100-mal gröfser ist als in W. oder verdünnten Alkalien, zugesetzt, aber nur in solcher Menge, dafs dadurch keine wahrnehmbare oder nur eine grünliche Färbung entsteht. Letztere wird durch gleichzeitigen Zusatz komplementär färbender Stoffe, z. B. der gebräuchlichen roten Butterfarbe verdeckt, so dafs eine butterähnliche Färbung des Produktes erzielt wird. Der Zusatz der Azoverbb. dient lediglich als Kennzeichnungsmittel, um Margarine von Butter unterscheidbar zu machen, indem erstere nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Minerals. rotgefärbt wird, Butter dagegen nicht. (Patentbl. **20**. 892. DRP. 105391. 20/3. 96.)

K. Kleinschmidt jr., Hannover, *Verfahren zur Herstellung eines Nährpräparats aus Hefe und Fett.* Hefe wird mit Fett und Kochsalz geschmolzen und die Mischung hierauf einer Temperatur von 150° und darüber ausgesetzt. (Patentbl. **20**. 930. DRP. 105573. 26/11. 98.)

Gärungsgewerbe. **Otto Streubel**, Paris, *Apparat zum Sterilisieren oder Pasteurisieren von Flüssigkeiten, insbesondere von Wein.* (Patentbl. **20**. 847. DRP. 105047. 12/10. 98.)

Robert Schaller, Kriftel b. Höchst a. M., *Verfahren und Apparat zum Schwefeln von Fässern.* (Patentbl. **20**. 848. DRP. 105344. 20/11. 98.)

Zucker. **Schneider & Helmecke**, Magdeburg, *Kohlensäureverteilungsapparat für Saturationspfannen.* Zur feinen Verteilung der Saturationsgase ist über dem ganzen Boden der Pfanne eine grofse Anzahl mit feinen Ausströmungsöffnungen versehener Verteilungsglocken angeordnet, welche von einem gemeinsamen Verteilungsgefäfs mittels gesonderter Rohrleitung von oben gespeist werden. Die Glocken sind mit zwei Reihen Löchern versehen, von welchen die untere in Thätigkeit tritt, wenn die obere infolge von Verkalkung nicht mehr genügend Gas durchläfst. (Patentbl. **20**. 896. DRP. 103867. 3/4. 98.)

Johannes Bock, Radebeul b. Dresden, *Sortierungen von Krystallen innerhalb einer Flüssigkeit, insbesondere von Zuckerkrystallen.* Um reine Flächen und scharfe Kanten und Ecken an den Krystallen zu erhalten, werden diese nicht wie bisher trocken, sondern in einer Fl., besonders einer Lsg. der Krystallsubstanz selbst (Salzlösung oder Mutterlauge), durch Siebe in verschieden grofse Krystalle sortiert. Dies geschieht z. B. mittels drei konzentrisch in einander steckender Siebtrommeln auf geneigter Welle, von denen die innere mit den gröfseren, die äufserste mit den feinsten Sieböffnungen versehen ist. Die Krystalle treten in die innere Trommel, werden von den kleineren Krystallen getrennt und sammeln sich, in der Trommel hinabgleitend und aus derselben durch einen trichterartigen und an die Trommelwand angeschlossenen Auswurf austretend, in einem Sammelraum an, die durchgesiebten Krystalle sammeln sich in einem zweiten an die zweite Trommel angeschlossenen Raum an und so fort. Als Beispiele für die zu behandelnden Krystalle werden erwähnt: Zucker, Alaun, schwefelsaures Kalium, Kupfervitriol, Kaliumbichromat, Ferrocyankalium, Chlorbarium, Weins., Citronens. (Patentbl. **20**. 896. DRP. 103995. 6/4. 98.)

F. F. Garez, La Neuville-Roy-Oise, Frankreich, *Vorrichtung und Verfahren zum Anmaischen der frischen Schnitzel im Diffuseur.* In den oberen Teil des Diffuseurs wird von der Maischleitung aus ein gelochtes, bis nahe an das untere Sieb reichendes Rohr eingeführt, durch welches während der Einfüllung der Schnitzel der Saft zugelassen wird, wodurch man eine gleichmäfsige Einmaischung erzielt. (Patentbl. **20**. 938. DRP. 104756. 9/7. 98.)

Schlufs der Redaktion: den 25. Dez. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 3. 17. Januar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Edm. van Aubel, *Über die Brechungsexponenten der Metalle.* Aus den Beobachtungen von GLADSTONE an Salzen wurden die Refraktionsäquivalente einiger Metalle für die Linie A und daraus die Brechungsexponenten der Metalle berechnet. Der Vergleich mit den von DRUDE an den Metallen direkt bestimmten Werten ergiebt völligen Mangel an Übereinstimmung:

	Brechungsexponenten in den Salzlösungen	Brechungsexponenten nach DRUDE für rotes Licht
Al	1,81 für A	1,62
Sb	2,37 für A	3,17
Pb	2,36 für A	1,97
Au	2,00 für H_α	1,31
Cd	2,58 für A	2,22
Co	3,36 für A	0,306
Cu	2,63 für A	0,58
Mg	1,50 für H_α	0,40
Ni	2,58 für A	1,89
Pt	3,87 für A	2,16
Hg	2,30 für H_α	1,87
Ag	2,23 für H_α	0,203
Bi	2,84 für A	2,07
Zn	2,07 für H_α	2,36
Sn	2,65 für A	1,66

Weder für die direkt beobachteten, noch für die berechneten Werte gilt die Forderung der Theorie von KUNDT, dafs das Prod. aus Brechungsexponent und elektrischer Leitfähigkeit eine Konstante ist. (Z. physik. Ch. **30**. 565—66. 1/12. 1899.)

BODLÄNDER.

Henri Becquerel, *Untersuchungen über die durch die Strahlung des Radiums hervorgebrachten Phosphoreszenzerscheinungen.* Vf. hat die Wirkung des ihm von P. und S. Curie zur Verfügung gestellten radioaktiven $BaCl_2$ auf eine Reihe phosphoreszierender Substanzen studiert. Die Untersuchung ergab, dafs die meisten dieser Substanzen, wenn sie in einem Abstand von einigen mm der Wirkung des Radiums ausgesetzt wurden, leuchteten. Diejenigen Körper, deren Exzitationsspektrum (C. r. d. l'Acad des sciences **69**. 994) aus leuchtenden Strahlen gebildet ist, wie Rubin u. eine Art manganhaltigen Kalkspats, werden nicht phosphoreszierend, dagegen erhalten diejenigen Substanzen, welche unter dem Einflufs der ultravioletten oder der X-Strahlen leuchten, im allgemeinen diese Eigenschaft, wenn sie der Wirkung des radioaktiven Körpers ausgesetzt werden, doch ist die Intensität der durch die verschiedenen Strahlenquellen erzeugten Phosphoreszenz häufig sehr verschieden. Die Intensität der durch die Wirkung des Radiums des vorher erwähnten $BaCl_2$ auf verschiedene Sub-

stanzen erzeugten Phosphoreszenz ist vom Vf. auf photometrischem Wege gemessen worden, wobei dieser folgende relativen Werte erhielt (I. = direkt bestrahlt, II. = Strahlung durch schwarzes Papier abgeschwächt):

	I.	II.		I.	II.
Hexagonale Blende . .	13,36	0,04	Uranium - Kaliumdoppelsulfat	1,00	0,31
Bariumplatincyanür . .	1,99	0,05	Flufsspat	0,30	0,02
Diamant	1,14	0,01			

Die Intensität der Phosphoreszenz schwankt mit der Dicke der Schicht der betreffenden Substanz; die in der Tabelle angegebenen Werte beziehen sich auf sog. phosphoreszierende Schirme. Die Intensität nimmt etwas schneller ab, wie dem umgekehrten Verhältnis zum Quadrat der Entfernung des phosphoreszierenden Körpers von der Strahlenquelle entsprechen würde, ein Beweis dafür, dafs eine Absorption durch die Luft erfolgt. Diese Absorption ist für die Ausstrahlung jeder Substanz verschieden. Ein zwischen dem radioaktiven Körper und den verschiedenen phosphoreszierenden Substanzen gestellter Schirm wirkt auf die Phosphoreszenz der einzelnen Substanzen sehr verschieden abschwächend ein (vgl. Tabelle). Man kann daraus schliefsen, dafs die Strahlen des radioaktiven Körpers aus Strahlen verschiedener Natur zusammengesetzt sind, die sich durch ihre Absorption charakterisieren und den Strahlen verschiedener Wellenlänge des weifsen Lichtes analog sind. Bemerkenswert ist die grofse Beständigkeit der durch das Radium bewirkten Phosphoreszenz, vor allem beim Flufsspat. Der Einflufs der Strahlen des Radiums auf die durch die Wärme erzeugte Phosphoreszenz ist mit der Wirkung des elektrischen Funkens oder der ultravioletten Lichtstrahlen zu vergleichen. Flufsspat z. B., der durch die Wirkung der Wärme phosphoreszierend geworden ist, kann, wenn diese Eigenschaft verloren gegangen ist, sie durch erneutes Erhitzen nicht zurückerhalten, wohl aber wie durch die Wirkung des elektrischen Funkens oder der ultravioletten Lichtstrahlen, so auch durch die Wirkung der Strahlen des Radiums.

Vf. hat weiter die Unabhängigkeit der Wirkung der Phosphoreszenz von dem kürzlich von P. u. S. Curie entdeckten Phänomen nachgewiesen, welches in der unter der Einw. des Radiums erlangten Fähigkeit der Substanzen besteht, die Luft vorübergehend leitend zu machen. Auf das Uranium-Kaliumdoppelsulfat scheint die letztgenannte Eigenschaft nicht überzugehen; der Flufsspat andererseits verliert dieselbe durch Waschen mit W., ohne dafs dadurch die Phosphoreszenz merklich beeinflufst würde. Diese Thatsachen sind ein neuer Beweis dafür, dafs durch die radioaktiven Körper fortgesetzt Energie ausgestrahlt wird. (C. r. d. l'Acad des sciences **129**. 912—17. [4/12.* 1899.].) Düsterbehn.

Edm. van Aubel, *Über die Änderung der Wärmeleitfähigkeit beim Schmelzen.* Während beim Thymol, p-Toluidin, Naphtylamin u. bei den Salzen $CaCl_2+6H_2O$ u. $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ beim F. keine sehr erhebliche Änderung der Leitfähigkeit für die Wärme eintritt, ist diese Änderung beim W. sehr grofs. Es beträgt die Wärmeleitfähigkeit des Eises nach Straneo 0,30—0,31 die des fl. W. bei 0° 0,0722. (Z. physik. Ch. **30**. 563—64. 1/12. 1899.) Bodländer.

A. Reychler, *Das thermochemische Gesetz der gröfsten Arbeit.* Der Vf. will zeigen, dafs das Berthelot'sche Gesetz der gröfsten Arbeit mit gewissen Einschränkungen als eine Konsequenz der thermodynamischen Grundgesetze aufzufassen ist. Insbesondere ergiebt sich das Gesetz als Konsequenz des Gesetzes vom kleinsten Zwange, wonach die Herstellung eines Gleichgewichts von Wirkungen begleitet wird,

die entgegengesetzt sind denjenigen, durch welche das Gleichgewicht gestört worden war. Als überhitzt bezeichnet der Vf. solche Systeme, die sich bei niedrigerer Temperatur im Gleichgewicht befinden, u. als überkaltet solche, die bei höherer Temperatur im Gleichgewicht wären. Erstere Systeme sind endotherm, letztere exotherm. Die irreversiblen Rkk. erfolgen in überkalteten Systemen und sind immer exotherm, die reversiblen Rkk. sind nur dann exotherm, wenn die Temperatur unterhalb der Gleichgewichtstemperatur liegt. Es muſs demnach das Gesetz von BERTHELOT so gefaſst werden, daſs alle Umwandlungen Wärme entwickeln, die von selbst in Systemen erfolgen, welche sich unterhalb der Gleichgewichtstemperatur befinden. Überkaltete Systeme können dadurch entstehen, daſs bei der Abkühlung von der Temperatur des Gleichgewichts sich aus äuſseren Gründen nicht bei jeder Temperatur das entsprechende Gleichgewicht herstellte. So ist es zu verstehen, daſs sich auf der Erde Schwefel neben freiem Sauerstoff vorfindet, während doch die Erde von der Temperatur, bei der sich Schwefel mit freiem Sauerstoff im Gleichgewicht befand, bis zur jetzigen Temperatur Stadien durchlaufen hat, in denen die Rk. zwischen Schwefel u. Sauerstoff hätte erfolgen müssen, wenn Gelegenheit zu einer Vereinigung der beiden Stoffe vorhanden gewesen wäre. Exotherme, also überkaltete Systeme entstehen aber auch, wenn an dem Ort der Bildung zwar nicht die Temperatur des Gleichgewichts herrscht, wenn aber an ihn von Orten dieser Temperatur durch Strahlung Energie gelangt. — Das ist der Fall bei der B. des exothermen Systems Kohlehydrate + Sauerstoff in den grünen Teilen der Pflanzen. (Revue de l'Univ. de Bruxelles **5**. 5—16. Dezember. 1890. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

G. Bodländer, *Über feste Lösungen.* Vf. ist (N. Jahrb. f. Mineral. Beilage-Band **XII**. 52—114; C. **98**. II. 746) zu dem Schluſs gelangt, daſs die isomorphen Mischungen nicht als feste Lsgg. aufzufassen seien, und daſs die bisher vorliegenden Untersuchungen über isomorphe Mischungen nicht zu Bestimmungen des Molekulargewichts von Stoffen im krystallisierten Zustande zu verwenden seien. In der vorliegenden Arbeit wird dargethan, daſs bei Lsgg. von Naphtol in Naphtalin die Schmelzpunktserniedrigung sich nicht aus den Lösungsgesetzen ergiebt, und daſs auch der Gang der Schmelzpunkte isomorpher Mischungen in keiner Weise die letzteren als Lsgg. zu betrachten gestattet. Wenn FOCK aus den seitherigen Verss. zu allgemeineren Ergebnissen gelangt (N. Jahrb. f. Mineral. **1899**. I. 71—75; C. **99**. I. 162), so ist dessen Interpretation jener Verss. nicht einwandsfrei, und sind die letzteren namentlich bei weitem noch nicht in hinreichendem Umfang durchgeführt. (N. Jahrb. f. Mineral. **99**. II. 181—87.) HAZARD.

Max Bodenstein, *Die „falschen Gleichgewichte". Antwort an Herrn P. Duhem.* Daſs der Vf. die Vereinigung von Schwefel und Selen mit Wasserstoff über die von PÉLABON angegebenen Grenzwerte hinaus beobachtet hat, ist der sicherste Beweis dafür, daſs solche Grenzwerte in der Synthese, die nicht auch bei der Zers. erreicht werden können, gar nicht existieren. PÉLABON hat ein Ende der Rk. bei gewissen Werten angenommen, ohne sich durch sehr lange Versuchsreihen zu überzeugen, ob wirklich ein Grenzwert erreicht war. Die Absorption des Schwefelwasserstoffs durch flüssigen Schwefel, welche eine gewisse Störung herbeiführt, hat der Vf. gekannt u. durch Anwendung sehr kleiner Schwefelmengen unschädlich gemacht. (Z. physik. Ch. **30**. 567—69. 1/12. 1899.) BODLÄNDER.

Thomas Bayley, *Beziehungen zwischen den Atomgewichten und physikalischen Eigenschaften der Elemente.* Es ist das Prod. aus absolutem F. u. linearem Ausdehnungskoeffizienten für verschiedene Elemente nahezu konstant 0,02. Das bedeutet, daſs zwei Würfel aus verschiedenen Metallen, die beim absoluten Nullpunkt gleiche Dimensionen haben, auch bei ihrem F. gleich groſs sind. Wenn man die Gröſse

$\frac{\text{spezifische Wärme} \times F}{\text{Atomgewicht}} = x$ für verschiedene Elemente derselben Reihe des periodischen Systems berechnet, findet man einfache Verhältnisse. Es ist z. B. der Wert für Na angenähert dreimal so groſs wie der für K, für Au, Ag, Cu stehen die Werte im Verhältnis 1 : 3 : 9. (Chem. News. **80** 282. 15/12. 1899.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

A. Michaelis und **M. Pitsch**, *Über die niederen Oxyde des Phosphors.* Nach den in der Litteratur vorhandenen Angaben hatte es den Anschein, als ob eine ganze Reihe niederer Oxyde des P existierte, die sich durch ihren Gehalt an P (79,49 bis 89,08 %) wesentlich voneinander unterschieden. Vollständige Analysen solcher Präparate, bei denen Verunreinigung mit amorphem P oder festem Phosphorwasserstoff ausgeschlossen war, haben die Vff. überzeugt, daſs mit Sicherheit nur ein niederes Oxyd des P der Zus. P_4O existiert, für das die von LE VERRIER eingeführte Bezeichnung *Phosphorsuboxyd* beibehalten wird.

Wird granulierter gewöhnlicher P, der zur Vermeidung der B. selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffes mehrmals mit 95 % A. abgespült wurde, mit einem Gemisch aus 1 Vol. 10 %ig. NaOH und 2 Vol. A. übergossen, so geht er unter Entw. von H, dem etwas Phosphorwasserstoff beigemischt ist, allmählich in Lsg.; aus der entstehenden dunkelroten Fl. fallen auf Zusatz verd. S. reichliche Mengen Suboxyd aus

$$P_4 + H_2O = P_4O + H_2.$$

Das gleiche Prod. entsteht aus sirupdicker unterphosphoriger S. durch Wasserentziehung, am besten mittels Acetanhydrid in Eg.-Lsg. (bei Anwendung von Acetylchlorid oder PCl_3 enthält das Oxyd stets festen Phosphorwasserstoff und amorphen P; das gleiche ist der Fall bei dem Rk.-Prod. aus phosphoriger S. und PCl_3, aber aus allen diesen Gemischen läſst sich durch Lösen in wss.-alkoh. Alkali und Fällen mit S. reines Suboxyd gewinnen); das zunächst sich bildende Oxyd P_2O oxydiert unter O-Abgabe einen Teil der unterphosphorigen S. weiter:

$$4H_3PO_2 = 2P_2O + 6H_2O;\ 2P_2O = P_4O + O;\ H_3PO_2 + O = H_3PO_3.$$

Das nach beiden Verff. gewonnene, durch Gefrieren in feuchtem Zustande filtrierbar gemachte Suboxyd ist ein feines orangerotes, dagegen fast hellgelbes Pulver, wenn es diesem Verfahren nicht unterworfen wurde; $D_{18}{}^0$. 1,9123. Es zieht leicht Feuchtigkeit an und riecht dann nach Phosphorwasserstoff. Das trockene Suboxyd kann an der Luft ziemlich hoch erhitzt werden, ohne sich zu entzünden, dagegen thut es dies leicht, wenn es feucht längere Zeit auf 90° erwärmt wird; trocken im indifferenten Gasstrome erhitzt, wird es in P und P_2O_5 zerlegt:

$$5P_4O = P_2O_5 + 18P.$$

Auf das trockene Suboxyd wirken die Halogene leicht ein, das feuchte wird durch sie, sowie auch durch Na-Hypochlorit oder H_2SO_4 zu H_3PO_4 oxydiert. Konz. HNO_3 entzündet das Oxyd. Alkoh.-wss. NaOH oder KOH lösen das Phosphorsuboxyd mit tief dunkelroter Farbe, vielleicht unter B. eines Alkoholates $NaO.P_4.OC_2H_5$; überläſst man die rote, durch SS. und selbst CO_2 fällbare Lsg. sich selbst oder erwärmt sie, so findet Entfärbung, Entw. von H u. Phosphorwasserstoff und B. unterphosphorigs. Salzes statt:

$$P_4O + 7H_2O = 4H_3PO_2 + H_2.$$

Eine Mitteilung der analytischen Methoden, nach denen die Zus. des Suboxyds von den Vff. ermittelt wurde, beschlieſst die Arbeit. (LIEBIG's Ann. **310**. 45—79. 14/12. [8/10.] 1899. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

Berthelot, *Über die Explosion des Kaliumchlorats.* Das Kaliumchlorat ist eine endothermische Verb., entstanden aus O und KCl, denn die umgekehrte Rk. $KClO_3 = KCl + O_3$ entwickelt + 11,9 Cal. und 33,5 l O, für 1 g also 97 Cal. und 273 ccm. Das $KClO_3$ ist jedoch nicht unter die explosiven Körper zu rechnen, da es unter dem Einflufs einer fortschreitenden Erhitzung nicht detoniert, obgleich es sich schnell und unter Temperatursteigerung zers. Letztere kann bis zur Weifsglut steigen, wenn man in einer auf freiem Feuer erhitzten Retorte, die 100 g oder mehr $KClO_3$ enthält, operiert. Das $KClO_3$ läfst sich jedoch unter gewöhnlichem Druck in einem offenen Gefäfs und in einem indifferenten Gas zur Explosion bringen, wenn man es plötzlich in ein Gefäfs bringt, welches vorher auf eine den Zersetzungspunkt bedeutend übersteigende Temperatur erhitzt war, in der Weise, wie es der Vf. früher bei der Pikrins. (Ann. Chim. Phys. [6] **16**. 23; C. **88**. 356) angegeben hat. Ebenso wie die Explosion der Pikrins. begünstigt wird, wenn man in einer Atmosphäre von Luft oder O arbeitet, so wird die Detonation des $KClO_3$ erleichtert, wenn man letzteres in einer KW-stoff-Flamme erhitzt, indem sich sein O z. T. mit dem C, z. Teil mit dem H verbindet und so eine neue Wärmeentw. hervorruft. Auf die Ggw. brennbarer Gase ist auch die grofse Explosion der Kurtz Chemical Works der United Alkali Co. Ld. zurückzuführen, wo die durch die brennenden Holztonnen erzeugten brennbaren Gase die Explosion des $KClO_3$ erleichterten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 926—29. [4/12.* 1899.].) Düsterbehn.

Willy Wobbe, *Über flüssiges, dialysiertes Eisenoxyd.* Zu 5 Teilen Ferrichloridlsg. (D. 1,240) werden unter beständigem Rühren 3 bis 3,5 Teile 10%ig. NH_3 in kleinen Anteilen mit der Vorsicht zugesetzt, dafs ein neuer Zusatz von NH_3 erst dann erfolgt, wenn sich der entstandene Nd. von Eisenhydroxyd völlig zu Oxychlorid gel. hat, worauf die Fl. sofort der Dialyse unterworfen wird. Diese wird unter täglich dreimaliger Erneuerung des W. so lange fortgesetzt, bis das W. keine Braunfärbung, keine saure Rk. und nach dem Ansäuern mit HNO_3 keine oder nur eine ganz minimale Chloridrk. zeigt. Klare, tiefbraunrote Fl., fast ohne Eisengeschmack, die durch Eindampfen auf die einem Gehalt von 3,5% Fe = 5% Fe_2O_3 entsprechende D. 1,05 gebracht wird. Entgegen den Litteraturangaben läfst sich das fl. dialysierte Eisenoxyd, ebenso die *Eisenoxychloridflüssigkeit* ohne Zers. bis zum Kp. erhitzen u. längere Zeit im Sieden erhalten. Im übrigen zeigen aber diese beiden Eisenfll. gegen eine Reihe von Reagenzien ein ganz verschiedenes Verhalten, so dafs der von mehreren Pharmakopöen erlaubte oder gar angeordnete Ersatz des Liq. ferri oxyd. dialysati durch den Liq. ferri oxychlorati ungerechtfertigt erscheint.

Der auf die angegebene Weise dargestellte Liq. ferri oxydat. dialysati soll frei von Ammonsalzen sein. Er enthält noch 0,75% $FeCl_3$; die Verss. des Vf.s, diesen Chloridgehalt durch warme Dialyse zu entfernen, scheinen Erfolg zu versprechen. — Die oben erwähnte Möglichkeit, die Eisenoxychloridfl. ohne Zers. in der Hitze zu konz., macht das Abpressen des Eisenhydroxyd-Nd. bei der Darst. des Liquors unnötig. Nach dem Abtropfen wird dieser Nd. vielmehr portionsweise in die Salzsäure eingetragen und die Fl. nötigenfalls bis zur geforderten D. eingedampft. (Pharm. Centr.-H. **40**. 793—96. 21/12. 1899.) Düsterbehn.

Maurice François, *Dissociation des Ammonium- und Kaliumquecksilberjodids durch Wasser.* Die Zers. dieser Verbb. durch begrenzte Mengen W. verläuft nach den Gesetzen der Dissociation der Salze durch W. Bringt man das Ammonium-, bezw. Kaliumquecksilberjodid, $HgJ_2NH_4J \cdot H_2O$, bezw. $HgJ_2KJ \cdot 1{,}5H_2O$ mit einer gröfseren Menge W., z. B. 100 ccm auf 5 g, zusammen, so tritt völlige Zers. ein (C. r. d. l'Acad des sciences. **128**. 1456; C. **99**. II. 175). Setzt man jedoch zu diesen Verbb. nur eine sehr geringe Menge W., z. B. 5 ccm auf 25 g hinzu, so entsteht ein Gleichgewichtszustand, und die über dem Gemisch von abgeschiedenem HgJ_2 u. un-

verändertem Salz stehende Fl. enthält bei einer gegebenen Temperatur konstante Mengen von freiem NH_4J, bezw. KJ. Die Menge des zugesetzten W. ist so lange ohne Einfluſs auf die Zus. der Lsg., als noch unzers. Salz vorhanden ist. Das Resultat ist das gleiche, wenn man umgekehrt z. B. Lsgg. von 75—80 g NH_4J, bezw. 90—100 g KJ in 100 ccm W. auf überschüssiges HgJ_2 bei einer gegebenen Temperatur einwirken läſst. (C. r. d. l'Acad des sciences **129**. 959—62. [4/12.* 1899.].)
DÜSTERBEHN.

R. M. Caven, *Die Reaktion zwischen Kupfersulfatlösung und Magnesium, Zink und Eisen.* Wenn Magnesium, Zink oder Eisen mit Kupfersulfatlsg. reagiert, ist die gewöhnliche Annahme, daſs einfache Ersetzung von Metall durch Metall stattfindet, in keinem Fall ganz richtig, denn es findet sich im Rückstand stets mehr oder weniger Kupferoxyd neben metallischem Kupfer. In allen untersuchten Fällen, mit Ausnahme der Rkk. zwischen Eisen und k. Lsg., wird Wasserstoff entwickelt, wenn auch manchmal nur in geringer Menge. Diese Wasserstoffentwickelung geht aus einer oder mehreren folgender Ursachen hervor: I. Rkk. zwischen Metall und Schwefels. entstanden a) durch Hydrolyse von Kuprisulfat unter B. und Abscheidung unl. basischen Kuprisalzes, b) durch Hydrolyse von Kuprosulfat unter Abscheidung von Kuprooxyd. II. Einwirkung des Metallpaares auf das W. der Lsg. III. Rk. zwischen fein verteiltem, gefälltem Kupfer und h. verd. Schwefels., welche nach Ib) entstanden ist. In allen Fällen, ausgenommen die Rk. zwischen Magnesium und verd. Lsg., bei welcher eine Abscheidung basischer Verbb. stattfindet, ist die Wasserstoffentwickelung der S. zuzuschreiben, welche durch Hydrolyse des Kuprosulfats entsteht. Die B. von Kuprooxyd und Schwefels. bei der Rk. zwischen fein verteiltem Kupfer und Kuprisulfatlsg. zeigt, daſs Kuprosulfat synthetisch entsteht. Trotzdem wird das Kuprosulfat in den meisten Fällen wahrscheinlich durch Reduktion von Kuprisulfat durch das ersetzende Metall gebildet. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 232—34.)
POSNER.

R. H. Adie, *Die Sulfate des Wismuts.* Vf. untersucht die Bedingungen der B. und Grenzen der Existenzfähigkeit der Wismutsulfate und findet, daſs aus Schwefels. von der Stärke $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ bis $H_2SO_4 \cdot 12H_2O$ basisches Sulfat von der Zus. $5Bi_2O_3 \cdot 11SO_3 \cdot 17H_2O$ auskrystallisiert. Aus S. von der Konzentration $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ bis $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$ entsteht: $Bi_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 7H_2O$, aus S. $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ bis $H_2SO_4 \cdot H_2O$: $Bi_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 3H_2O$. Aus reiner Schwefels. krystallisiert bei Temperaturen über 170°: $Bi_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot H_2O$, unter 170°: $Bi_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 10H_2O$. Diese Temperatur von 170° ist diejenige, bei der die sauren Sulfate beim Erhitzen im Luftbad zers. werden unter B. des normalen Sulfats $Bi_2O_3 \cdot SO_3$. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 226—27.)
POSNER.

C. T. Heycock und **F. H. Neville**. *Goldaluminiumlegierungen.* Die Schmelzpunktskurve der Legierungen von reinem Gold bis zu reinem Aluminium wurde mit einem Platinwiderstandspyrometer aufgenommen. Die Kurve besteht aus sieben Stücken mit sieben Bodenkörpern, und zwar Au_4Al, Au_5Al_2 oder vielleicht Au_8Al_3, Au_2Al, ein Körper, der wahrscheinlich die Formel AuAl besitzt, die purpurfarbene Legierung $AuAl_2$ von ROBERTS — AUSTEN, Aluminium. Die Körper Au_2Al u. $AuAl_2$ sind durch deutliche Maxima der Kurve angezeigt. Der F. der Verb. Au_2Al ist 625°, F. von $AuAl_2$ ist identisch mit F. des Goldes 1062°; bei 575° schmilzt der Körper der Formel Au_5Al_2 oder Au_8Al_3 bei 550° die Verb. Au_4Al, während für die Verb. AuAl sich kein deutlicher F. ergab. Es wurden drei eutektische Punkte beobachtet bei 527° und 3,6 % Aluminium mit den Bodenkörpern Au_4Al und Au_5Al_2 bei 569° und 8,36 % Al für die Bodenkörper Au_2Al und AuAl und bei 648° und 1,87 % Gold für das Gemisch von $AuAl_2$ mit reinem Aluminium. Es wird also

durch nur 3,6 % Al der F. des Au um mehr als 500° erniedrigt Die eutektischen Punkte wurden auch bei Legierungen anderer Zus. als zweite und dritte F. beobachtet. Die Verbb. Au_4Al, Au_2Al_2, Au_2Al und AuAl sind rein weifs, während $AuAl_2$ prachtvolle Purpurfarbe besitzt.

Die Schlüsse aus der Schmelzpunktskurve wurden auch durch die mkr. Unters. polierter und geätzter Stücke, sowie durch photographische Aufnahme mit Hilfe der Röntgenstrahlen bestätigt. So kann man die Verb. Au_2Al in Form von sechseckigen Tafeln erkennen, aus denen die Legierung fast ausschliefslich besteht, wenn ihre Zus. dieser Formel entspricht, während bei etwas gröfserem Gehalt an Aluminium oder Gold neben den Sechsecken andere Formen auftreten. (Royal Soc. [7/12.* 1899.] Chem. News **80**. 15/12. 1899.) Bodländer.

Organische Chemie.

N. S. Kurnakow und **N. J. Gwosdarew**, *Über die Äthylendiaminverbindungen Nickels u. Palladiums.* (Z. anorg. Ch. **22**. 384—87. — C. **1900**. I. 9.) Düsterbehn.

Berthelot, *Über die zusammengesetzten Metallradikale; Derivate des Quecksilbers. Quecksilberdimethyl*: Die Verbrennungswärme ergab für 1 g im Mittel 1872,1 Cal., für 1 Mol. 430,8 Cal. bei konst. Vol., 431,8 Cal. bei konst. Druck; hieraus folgt die Bildungswärme aus den Elementen 2C + $3H_2$ + Hg zu —36,2 Cal. — *Quecksilberdiäthyl*: Die Verbrennungswärme betrug für 1 g im Mittel 2843,3 Cal., für 1 Mol. 733,6 Cal. bei konst. Vol., 735,0 Cal. bei konst. Druck. Die Bildungswärme aus den Elementen 4C + $5H_2$ + Hg berechnete sich hieraus zu —12,8 Cal. — *Quecksilberdiphenyl*: Die Verbrennungswärme betrug für 1 g im Mittel 4417,5 Cal., für 1 Mol. 1563,8 Cal. bei konst. Vol., 1565,3 Cal. bei konst. Druck. Die Bildungswärme aus den Elementen $2C_6$ + $5H_2$ + Hg ergiebt daher den Wert —88,5 Cal. — An diese Zahlen knüpft der Vf. eine Reihe theoretischer Betrachtungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 918—20. [4/12. 99*.]) Düsterbehn.

Henry J. Horstman Fenton und **H. O. Jones**, *Die Oxydation gewisser organischer Säuren bei Gegenwart von Eisensalzen.* Die vorliegende Arbeit zeigt, wie sich gewisse SS. von typischer Konstitution bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Ggw. von Eisensalzen verhalten. Unter den gewählten Versuchsbedingungen bleiben unangegriffen: Essig-, Monochloressig-, Oxal-, Malon-, Bernstein-, Dibrombernstein-, Fumar- und Maleïns. Im Gegensatz hierzu tritt energische und unmittelbare Oxydation ein bei: Ameisen-, Glykol-, Milch-, β-Oxybutter-, Glycerin-, Tartron-, Wein-, Äpfel-, Citronen-, Schleim-, Zucker-, Pyroschleim-, Dioxywein-, Acetylendicarbon-, Acetondicarbon-, Pyrotrauben-, Benzoë- und Pikrins. Die Oxydationsprodd. sind häufig von grofsem Interesse, und zwar treten Veränderungen ein, wie sie bei Anwendung anderer Mittel noch nicht beobachtet worden sind. Diese Oxydationsprodd. sollen weiter untersucht werden, und es wird über den jetzigen Stand der Arbeit berichtet. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 224.) Posner.

Arthur William Crossley und **Henry Rondel Le Sueur**, *Konstitutionsbestimmung der Fettsäuren. II. Teil.* In Fortsetzung ihrer Arbeit (J. Chem. Soc. London **75**. 161; C. **99**. I. 778) haben die Vff. Äthylisopropylessigs. aus Äthylisopropylmalons. dargestellt und nach ihrer Methode untersucht. *Äthylisopropylmalonsäure.* Glänzende Nadeln aus Bzl. F. 131—131,5°. — Äthylester. Farblose Fl. Kp. 232 bis 233°. *Äthylisopropylessigsäure*, $C_2H_5 \cdot CH \cdot (C_3H_7)COOH$, entsteht durch Kohlensäureabspaltung aus der vorigen S. Unangenehm riechende Fl. vom Kp. 203°. — Äthylester. Farblose Fl., Kp_{765}. 164—165°, von charakteristischem Geruch. — Amid.

Nadeln aus PAe. F. 134°. — Anilid. Glänzende Nadeln aus PAe. F. 114—115°. — p-Toluidid. Federartige Nadeln. F. 123°. *α-Bromäthylisopropylessigester.* Farblose Fl., Kp_{60}. 135—136°, von pfefferminzartigem Geruch. Bei der Behandlung mit Diäthylanilin wird Bromwasserstoff abgespalten, und zwar nach zwei Seiten hin. Es entsteht ein bei 175—180° sd. Gemisch von *Dimethyläthylakrylsäureester* und *Methylisopropylakrylsäureester.* Bei der Verseifung entsteht ein Gemisch der entsprechenden SS., das konstant bei 136° (55 mm) siedet. Oxydiert man dies Gemisch erst mit Kaliumpermanganat und dann mit Kaliumdichromat, so entsteht, wie erwartet, Aceton-, Essig-, Propion- und Isobutters. Dies beweist, dafs durch die Rk. zwischen Diäthylanilin und α-Bromäthylisopropylessigester zwei ungesättigte Ester entstanden sind.

Wendet man diese Resultate für die Konstitutionsbest. der ursprünglichen S. $C_7H_{14}O_2$ an, so ergiebt sich aus der Bildung von Aceton bei der Oxydation, dafs die Gruppe $(CH_3)_2C$: an das α-Kohlenstoffatom der ungesättigten S. gebunden sein mufs, indem die doppelte Bindung durch Elimination eines Bromatoms vom α-Kohlenstoffatom und eines Wasserstoffs von einem benachbarten Kohlenstoff gebildet wird. Fünf der sieben Kohlenstoffe müssen daher in folgender Gruppierung vorhanden sein: $(CH_3)_2C$: C·COOH. Die beiden noch übrig bleibenden Kohlenstoffatome müssen an den α-Kohlenstoff gebunden sein, und zwar, da bei der Oxydation Propions. entsteht, als Äthylgruppe. Die Formel der ungesättigten S. ist daher $(CH_3)_2C : C(C_2H_5)\cdot COOH$ und die der ursprünglichen Fetts. $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH(C_2H_5)COOH$. Die B. von Essigs. und Isobutters. bei der Oxydation rührt von der zweiten ungesättigten S., nämlich Methylisopropylakryls., her. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 225—26.) POSNER.

Berthelot und Delépine, *Die Milchsäure. Silberlaktat*, $C_3H_5AgO_3$: Die Milchs. des Handels enthält gewisse Mengen von Anhydrid oder Dimilchs. Zur Darst. des reinen Silberlaktats wurde die aus der konz. S. frisch bereitete verd., wss. Lsg. eine Zeitlang gekocht, nach den Erkalten mit Ag_2O behandelt, die Fl. in Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln konz. und das auskrystallisierte, wasserhaltige Salz 3 Stunden bei 80°, ebenfalls unter Lichtabschlufs getrocknet. — Die Lösungswärme (1 Teil + 40 Teile W. von 12°) betrug —2,05 Cal.; die Neutralisationswärme wurde auf indirektem Wege durch Fällen des gel. Salzes mit verd. HCl im Mittel zu +16,5 Cal. bestimmt, woraus folgt:

$$2C_3H_6O_3 \text{ verd.} + Ag_2O = 2C_3H_5AgO_3 \text{ gel.} + H_2O \ldots +8,2 \text{ Cal.}$$

Die Verbrennungswärme betrug für 1 g im Mittel 1609,7 Cal., für 1 Mol. 316,6 Cal. bei konst. Vol., 316,5 Cal. bei konst. Druck; daraus berechnet sich die Bildungswärme aus den Elementen zu +138.9 Cal., bezw. für gel. Salz zu +136,85 Cal. Aus diesen Werten ergiebt sich die Bildungswärme der Milchs. aus den Elementen für gel. S zu +163,75 Cal., für reine fl. S. zu ungefähr +162,2 Cal.

Zinklaktat, $(C_3H_5O_3)_2Zn$: Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes (1 Teil + 100 Teile W.) betrug +8,00 Cal., die des wasserhaltigen Salzes $(C_3H_5O_3)_2Zn\cdot 3H_2O$ —3,35 Cal, die Hydratationswärme demnach +11,35 Cal. Die Bestimmung der Neutralisationswärme ergab nach der einen Methode (Zusatz von verd. KOH): $2C_3H_6O_3$ (verd.) + ZnO (wasserhaltig) ··27,4—7,5 = +19,9 Cal., bezw. +18,6 Cal. für wasserfreies ZnO, nach der anderen Methode (doppelte wechselseitige Umsetzung) +20,06 Cal., bezw. +18,76 Cal. für wasserfreies ZnO. Die Verbrennungswärme betrug für 1 g im Mittel 2592,1 Cal., für 1 Mol. 640,15 Cal. für konst. Vol. u. konst. Druck. Unter der Annahme Zn+O=ZnO (wasserfrei)=+84,8 Cal. ergiebt sich die Bildungswärme aus den Elementen für wasserfreies Salz zu +355,45 Cal., für gel. Salz zu +363,45 Cal. Hieraus folgt die Bildungswärme der Milchs. selbst aus den Elementen zu +164,45 Cal. für gel. S., zu +163,3 Cal. für reine fl. S.

Laktid, $C_3H_4O_2$: Die Verbrennungswärme betrug für 1 g im Mittel 4542,8 Cal., für 1 Mol. 327,1 Cal. bei konst. Vol. u. konst. Druck; es folgt daraus die Bildungswärme aus den Elementen zu +93,8 Cal. Beim Lösen des Laktids in W. (1 Teil + 65 Teile W. von 15°) erfolgt anfangs eine Wärmeabsorption von 0,79 Cal., die aber schnell in eine fortwährend zunehmende Wärmeentw. umschlägt. Anfangs tritt einfache Lsg. des festen Laktids in W., später eine Verb. des Laktids mit W. ein. Die völlige Umwandlung des Laktids in Milchs. durch verd. KOH entw. +15,6 Cal. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Hydratationswärme des Laktids zu +2,1 Cal. für gel. S., zu etwa 1 Cal. für flüssige S. Bei einem Vergleich der Bildungswärme des Laktids aus den Elementen mit der der Milchs. ergeben sich +164,9 Cal. als Bildungswärme der gel. Milchs. und etwa +163,8 Cal. für reine fl. S. Nimmt man das Mittel aus den Bildungswärmen der Milchs., wie sie sich aus dem Silberlaktat, Zinklaktat und Laktid ergeben, so erhält man für gel. S. die Zahl +164,3 Cal., für reine fl. S. +163,2 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. [920—26. 14/12. 1899*.].) DÜSTERBEHN.

P. A. Meerburg, *Über einige Derivate der Brenzweinsäure (Methylbernsteinsäure) und der ihr isomeren Glutarsäure.* Um die Lücken auszufüllen, die sich bei einer vergleichenden Zusammenstellung der homologen Glieder der zweibasischen SS. zeigten, hat Vf. einige Derivate der Brenzweins. und der ihr isomeren Glutars. dargestellt.— Der *neutrale Methylester der Brenzweinsäure*, $COOCH_3 \cdot CH \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$ entsteht beim Sättigen einer Lsg. von 10 g Brenzweins. in 10 ccm reinem Methylalkohol mit HCl-Gas. Farblose Fl., D^{15}_4. 1,07872, D^{16}_4. 1,07762, Kp_{20}. 99,5—100°, Kp_{758}. 197,5—198° (BRÜHL Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 338; C. **93**. I. 600): Kp_{20}. 101°, Kp_{760}. 197°). — *Brenzweinsäuremethylamid (dimethylamid a, b)*, $CONHCH_3 \cdot CH \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot CONHCH_3$. B. a) aus dem Methylester der Brenzweinsäure durch 20-stündiges Erhitzen desselben im Einschmelzrohr mit 5°/₀ einer 33°/₀igen wss. Lsg. von Methylamin auf dem Wasserbade. Feine weiße Nadeln, F. 164—165°, l. in W., A., Bzl., Aceton, Chlf., unl. in PAe. b) aus dem Chlorid der Brenzweins. Eine äth. Lsg. dieses Chlorids, Kp_{15}. 87°, das in gewöhnlicher Weise mittels Phosphorpentachlorid bereitet wurde, wurde tropfenweise unter Abkühlung auf 0° zu einer Lsg. von trockenem Methylamin in absolutem Ä. gefügt. Der F. des so erhaltenen Amids wurde ebenfalls zu 164—165° gefunden, während HENRY (C. r. d. l'Acad. des sciences **100**. 946) seinen F. zu 113—115° angiebt. Bei der Zers. des Brenzweinsäuremethylamids mittels KOH nach VAN ROMBURGH (Rec. trav. chim. Pays-Bas **2**. 105) erwies es sich als ein Derivat des Monomethylamins. — *Brenzweinsäuredimethylamid (tetramethylamid)*, $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot CH \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO(CH_3)_2N$. B. Eine äth. Lsg. des Brenzweinsäurechlorids wurde tropfenweise zu einer äth. Lsg. von Dimethylamin bei 0° und einem Überschufs des Amins hinzugegeben. Farblose Fl., $Kp_{0,5-1}$. 115—120°, die sich nicht zum Erstarren bringen liefs und auch nicht ganz rein erhalten werden konnte. — In ganz analoger Weise, wie die Brenzweinsäurederivate, erhielt Vf. die entsprechenden Ester, Amide etc. der isomeren Glutars. Der *neutrale Glutarsäuremethylester*, $C_7H_{12}O_4$, stellt eine farblose Fl. von schwachem, aber angenehmem Geruch, D_4^{15}. 1,09337, Kp_{18}. 93,5—94,5°, $Kp_{751,5}$. 213,5—214°, dar. — *Glutarsäuremethylamid (dimethylamid a, b)*, $NHCH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CONHCH_3$, aus dem betreffenden *Chlorid*, Kp_{15}. 100°, bereitet, krystallisiert aus einer Chlf.-Bzl.-Lsg. in ziemlich grofsen Nadeln, F. 126°, sll. in W., Chlf. und Aceton, l. in Bzl., unl. in Ä. und PAe. — *Glutarsäuredimethylamid (tetramethylamid)*, $(CH_3)_2N \cdot CO(CH_2)_3 \cdot CON(CH_3)_2$, bildet grofse, dicke, äufserst hygroskopische Krystalle, F. 49—51°. — In einer Tabelle stellt Vf. alsdann die KpKp. der neutralen Methyl- und Äthylester, sowie die FF. der Amide und ihre Methylderivate einiger zweibasischer SS. mit gleicher und ungleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen zusammen. Die Differenzen

der KpKp. der Methylester der Oxal- und Bernsteinsäure, sowie andererseits der Malon- und Glutars. betragen in beiden Fällen 32°, während bei den Äthylestern dieser beiden Säurenreihen sich keine so strikte Regelmäfsigkeit bisher feststellen läfst. In der Säurereihe mit ungerader Kohlenstoffanzahl, wie z. B. in der Malonsäure wird durch Einführung von CH_3- oder C_2H_5-Gruppen der Kp. um je 2° erniedrigt, in der Säurereihe mit gerader Kohlenstoffanzahl, wie in der Bernsteinsäure, im gleichem Falle um 2° erhöht. Ähnliche Regelmäfsigkeiten scheinen die FF. der Amide u. ihre Methylderivate in den beiden Säurenreihen zu zeigen. Auch die D. scheinen in der geraden wie ungeraden Säurereihe mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt abzunehmen, und auch die Einführung einer CH_3-Gruppe in die Kohlenstoffkette der SS. übt anscheinend einen erniedrigenden Einfluſs auf die D. ihrer Methyl- und Äthylderivate aus. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 367—77. 23/12. [Juli] 1899. Organ.-chem. Univ.-Lab. Leiden.) Roth.

Henry J. Horstman Fenton und **H. O. Jones**, *Oxalessigsäure.* Bei der Oxydation der Äpfels. bei Ggw. von Eisensalzen erhielten die Vff. eine weiſse krystallinische Substanz von der Zus. $C_4H_4O_5$, welche sich als Oxalessigs. erwies. Das Hydrazon krystallisiert in glänzenden Prismen und giebt beim Erhitzen mit verd. Schwefels. die Phenylpyrazoloncarbons. von Wislicenus und Buchner. Auch durch Darst. des Methylesters und seines Hydrazons, durch die Farbreaktion mit Eisenchlorid, sowie durch die B. von Pyrotraubens. beim Erhitzen der wss. Lsg. der S. wurde die Identität bewiesen. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 224—25.) Posner.

Arthur Rosenheim u. **Herrmann Itzig**, *Über einige komplexe Salze der Weinsäure und Äpfelsäure und ihr spezifisches Drehungsvermögen.* Die Erhöhung des molekularen Drehungsvermögens durch Zusatz von Bors., Arsenigs., Antimonoxyd zu Salzen der *Weinsäure* erklärt sich aus der Bildung komplexer Anionen (Hädrich, Z. physik. Ch. **12**. 476; C. **93**. I. 1042). Kupferalkali- und Bleialkalitartrate sind von Kahlenberg (Z. physik. Ch. **17**. 577; C. **95**. II. 705) und Bullnheimer (Ber Dtsch. chem. Ges. **32**. 2347; C. **99**. II. 702) untersucht und in festem Zustand erhalten worden. Vff. haben die von Rosenheim und Woge gefundenen *Berylliumalkalitartrate* (Z. anorg. Ch. **15**. 283; C. **97**. II. 1131) auf ihr optisches Verhalten geprüft, die sehr beständigen entsprechenden äpfelsauren Salze gewonnen und nachgewiesen, „daſs man ganz allgemein in den Berylliumsalzen ein ausgezeichnetes Mittel zur Erhöhung der Drehung mancher optisch-aktiver Körper hat".

I. Von *berylliumweinsauren Salzen* sind zwei Reihen gewonnen: 1. *Diberylliumtartrate*, $(Na,K,NH_4)_2O \cdot 4BeO \cdot 2C_4H_4O_5 + xH_2O$. 2. *Monoberylliumtartrate*, $(Na,K,NH_4)_2O \cdot 2BeO \cdot 2C_4H_4O_5 + xH_2O$. Die ersteren sind krystallinisch die letzteren amorph und glasig. — $KBe_2C_4H_3O_7 + 3H_2O$, $NaBe_2C_4H_3O_7 + 4\frac{1}{2}H_2O$; $NH_4Be_2 \cdot C_4H_3O_7 + 4\frac{1}{2}H_2O$ zeigen annähernd das gleiche molekulare Drehungsvermögen, was auf das Vorhandensein desselben stark aktiven Anions in allen dreien hindeutet.

I.	II.	III.
$CO_2 \cdot R$ $R \cdot O_2C$	$CO_2 \cdot R$ $R \cdot O_2C$	$CO_2 \cdot R$ $R \cdot O_2C$
$CH \cdot O$ $O \cdot HC$	$CH \cdot OH$ $HO \cdot HC$	CH_2 H_2C
$CH \cdot O$ >Be Be< $O \cdot HC$	$CH \cdot OH$ $HO \cdot HC$	$CH \cdot O \cdot Be—O—Be \cdot O \cdot HC$
$CO_2 \cdot Be \cdot O \cdot Be \cdot O_2C$	$CO_2 \cdot Be \cdot O \cdot Be \cdot O_2C$	$CO_2 \cdot Be—O—Be \cdot O_2C$

Analogieschlüsse und Leitfähigkeitsbestimmungen sprechen für Verdoppelung des Moleküls in den drei Verbb. (z. B. I.). — *Monoberylliumtartrate*, $K_2Be_2C_8H_8O_{12} + 2H_2O$, $(NH_4)_2Be_2C_8H_8O_{12} + 2H_2O$, $Na_2Be_2C_8H_8O_{12} + 3H_2O$. Auch bei diesen zeigte sich die Erhöhung des Drehungsvermögens und die B. eines komplexen Ions: $Be_2C_8H_8O_{12}$ (s. II.).

	Molekulare Drehung $[M]_D$ von			
	Bitartrat	Tartrat	Monoberyllium-tartrat	Diberyllium-tartrat
Ammonium	+42,8°	+63,0°	+125,8°	+241,7°
Kalium	42,5°	64,4°	124,7°	225,3°
Natrium	41,2°	59,9°	—	225,1°

Durch Sättigen einer sd. Weinsäurelsg. mit $Be(OH)_2$ u. Eindampfen erhält man eine glasige M., $Be_2C_4H_2O_7 + 7H_2O$, wahrscheinlich das Be-Salz der *Diberylliumweinsäure*, zeigt hohe spezifische Drehung. — Die *berylliumtraubensauren Salze*, $NH_4Be_2C_4H_2O_7 + 4^1/_2H_2O$ und $(NH_4)_2Be_2C_8H_8O_{12} + 2H_2O$, ähneln den d-weinsauren Salzen, sind aber inaktiv; die Wirkung des $Be(OH)_2$ wird also auf l- und d-Weinsäure die gleiche sein.

II. *Berylliumäpfelsaure Salze.* 1. Die *Diberylliummalate* sind gut krystallisiert u. weniger l. als die weinsauren Salze; kleine, prismatische Nadeln: $K_2Be_4C_8H_6O_{12} + 5H_2O$, $Na_2Be_4C_8H_6O_{12} + 7H_2O$, $(NH_4)_2Be_4C_8H_6O_{12} + 4H_2O$; sie entsprechen der allgemeinen Formel III.

Die verd. wss. Lsgg. dieser drei Salze geben mit $BaCl_2$ ein in seidenglänzenden Nadeln krystallisierendes, swl. Salz, $BaBe_4C_8H_6O_{12} + 6$ oder $12H_2O$; die analogen Hg-, Pb- u. Ag-Salze sind amorphe Ndd. Die molekulare Drehung der Alkalisalze ist untereinander gleich und den gewöhnlichen Malaten gegenüber sehr verstärkt. — 2. Die *Monoberylliummalate* sind glasig; rein wurde nur $(NH_4)_2Be_2C_8H_8O_{11} + H_2O$ gewonnen.

	Molekulare Drehung, $[M]_D$, der			
	Bimalate	Neutralen Malate	Mono-beryllium	Diberyllium-malate
Ammonium	—9,89°	—13,27°	—106,3°	—200,9°
Kalium.	—9,68°	14,26°	—	198,9°
Natrium	—10,02°	14,31°	—	202,2°

III. Bei der Unters. der Drehungsänderung wss. Lsgg. aktiver Verbb. auf Zusatz von Berylliumsalzen zeigte sich bei *Weinsäure*, *Äpfelsäure* und *saurem Weinsäureäthylester* eine beträchtliche Zunahme der Drehung; am größten, wenn durch den Zusatz von $BeSO_4$ u. Ätzlauge die Möglichkeit zur B. von Diberylliumtartraten und -malaten gegeben war. *Chinasäure*, *d-Chlorbernsteinsäure* und *Traubenzucker* werden durch dieselben Zusätze in ihrem Drehungsvermögen nicht geändert. Es sind also nur die aus mehrbasischen Oxysäuren entstehenden komplexen, berylliumhaltigen Anionen, denen die starke spezifische Drehung eigen ist. Magnesium, Zink und Kadmium verhalten sich dem Beryllium nicht analog. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3424—40. 11/12. [24/11.] Berlin N. Wissenschaftl. chemisches Lab.)

RASSOW.

Heinrich Goldschmidt u. **Lazar Oslan**, *Zur Kenntnis des Acetessigesters.* Vff. fanden, daß die Verseifung des *Acetessigesters* nicht wie die anderer Ester eine Rk.

zweiter Ordnung, sondern eine erster Ordnung ist, d. h. dafs sie unabhängig von den Mengen Ester und Alkali stets mit derselben Geschwindigkeit verläuft. Daraus schliefsen sie: 1. Acetessigester ist in wss. Lsg. eine so starke S., dafs ein Äquivalent Alkali fast vollständig zu Na-Acetessigester gebunden wird; die Hydrolyse ist sehr gering. 2. Die Verseifung erfolgt ausschliefslich so, dafs freier Ester durch freies Alkali zers. wird. Natracetessigester, der die Hauptmasse des Reaktionsgemisches ausmacht, wird nicht wesentlich angegriffen. 3. Acetessigsaures Natrium kann nicht merklich ein zweites Natriumatom aufnehmen. — Der zweite Satz wurde aus der Verseifungsgeschwindigkeit berechnet. Der dritte dadurch bewiesen, dafs bei Ggw. von *acetessigsaurem Natrium* die Verseifung des Äthylacetats durch NaOH nicht mehr verändert wird als der langsamen Zers. von acetessigsaurem Natrium in Aceton und Natriumcarbonat entspricht. Satz 1 wurde durch Leitfähigkeitsbestimmung des Acetessigesters bestätigt. K25°. $0,63 \times 10^{-7}$. Er ist eine stärkere S. als Phenol, ähnlich dem o-Kresol. Die Hydrolyse des Natracetessigesters ist demnach sehr gering, wie auch das kryoskopische Verhalten bestätigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3390 bis 3399. 11/12. [27/11.] 1899. Heidelberg. Univ.-Lab.) RASSOW.

Hugo Schiff, *Über Methylenasparagine.* (LIEBIG's Ann. **310**. 25—44; C. **99**. II. 1103.) HELLE.

A. P. N. Franchimont, *Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid mit Zusatz von Schwefelsäure auf die Cellulose.* Durch die Notiz von SKRAUP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2413; C. **99**. II. 752) veranlafst, teilt Vf. mit, dafs er vor mehreren Jahren das *Acetat* vom F. 212° mittels W. und verd. H_2SO_4 verseift hat, in der Meinung, dafs in ihm ein Inositderivat vorliegt, was sich aber nicht bewahrheitete. Die Ansicht von SKRAUP, dafs das betreffende Acetat sicher kein Glucosederivat ist, weil es, mit Kalilauge verseift, mit Essigs. und Phenylhydrazin ein dem Mannosehydrazon überaus ähnliches Hydrazon, F. 194°, liefert, hält Vf. nicht für erwiesen, weil sich nach den Unterss. von LOBRY DE BRUYN und ALBERDA VAN EKENSTEIN auch aus der Glucose unter der Einw. von Alkali Mannose bilden kann. Ferner ist überhaupt noch die Frage, ob das Acetat von SKRAUP mit dem des Vf.'s identisch ist, da Vf. sein Prod. aus schwedischem Filtrierpapier (MUNKTELL) und nicht aus SCHLEICHER-SCHÜLL'schen Filtern bereitet hat. — Vf. weist weiter auf eine Äufserung hin, die er 1882 in der l'Association Française pour l'avancement des Sciences in La Rochelle gethan hat, indem er in einer Mitteilung über die Cellulose hervorhob, dafs die Zers. derselben durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure abhängt von der Menge der angewandten Schwefels., und dafs die eigentlichen Ester der Cellulose sich von denen ihrer Zersetzungsprodd. auf Grund ihres Verhaltens gegen Fettalkohole. Nitrobzl. trennen lassen. — Vf. erwähnt noch, dafs er bei der k. Verseifung des Celluloseacetats mit wss. Ammoniak und auch mit einer Lsg. von Kupferoxyd in wss. Ammoniak die Cellulose wiedergewonnen habe. Das Acetat ist ferner l. in Essigs. und wird aus dieser Lsg. durch W. wieder gefällt; es löst sich vollständig in Chlf. und liefert in dieser Lsg. ähnlich wie Kollodium, bei spontaner Verdampfung durchscheinende Häutchen. Vf. hat auch nach seinen Laboratoriumsnotizen höher schm. Acetylierungsprodd., z. B. einen krystallisierten *Körper* vom F. 232°, neben verschiedenen amorphen Substanzen, erhalten, zu deren Trennung neben den Fettalkoholen und Nitrobzl. auch Aceton, Essigester, Bzl. etc. verwandt wurden, und gedenkt Vf., die sich darüber noch vorfindenden Angaben bald zu veröffentlichen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 472—76. 23/12. 1899.) ROTH.

H. C. Biddle, *Über Derivate des Isuretins der Formhydroxamsäure und ihre Beziehungen zur Knallsäure.* Vf. beabsichtigte, Äther der Knallsäure RON : C darzustellen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2721; C. **98**. II. 1265), erhielt aber statt

ihrer nur Verbb., die, wie die Isuretinäther RON : $CHNH_2$, bezw. RONHCH : NH, als Additionsprodd. dieser Ä. anzusehen sind, sowie ferner die Derivate der Formhydroximsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2ON$: $CHOC_2H_5$ u. $C_6H_5 \cdot CH_2ON$: $CHOCOCH_3$ in je zwei raumisomeren Modifikationen.

Während Formylchloridoxim sehr leicht in Knalls. und HCl zerfällt, sind seine alkylierten und acylierten Derivate unzers. sd. Verbb., aus denen HCl abzuspalten bisher nicht gelungen ist. Auch die Formhydroxams. HONHCH : O, resp. ihre Salze lassen sich durch H_2O-Abspaltung nicht in Knalls. überführen; dagegen giebt das durch Einw. von PCl_5 auf das Acetat der Formhydroxams. entstehende Acetylformylchloridoxim, $CH_3CO \cdot ON$: CHCl, beim Behandeln mit $AgNO_3$ Knallsilber.

I. Über die Isuretinäther RON : $CHNH_2$. *Äthylisuretin* (Nef, Liebig's Ann. **280**. 340; C. **94**. II. 735), B. aus molekularen Mengen Isuretin, alkoh. KHO und Jodäthyl in der Kälte; Kp. 165—167°, nicht ganz rein. Pt-Doppelsalz, $(C_3H_8N_2O, HCl)_2PtCl_4$, F. 153°. — *Benzylisuretin*. Entsteht neben α-Benzylhydroxylamin aus Isuretin, Benzylchlorid und alkoh. KOH schon in der Kälte; filzige Nadeln (aus Lg.), F. 58°, ll. in W., A., Ä. Giebt beim Erhitzen mit konz. HCl α-Benzylhydroxylamin. Pt-Doppelsalz, $(C_8H_{10}N_2O, HCl)_2PtCl_4$, gelbe, rhomb. Tafeln (aus A. + Ä.), F. 157 bis 158°. — *Methylisuretin*. Darst. analog derjenigen der Äthylverb. Tafeln (aus niedrig sd. Lg.), F. 40—40,5°, ll. in W. und organischen Lösungsmitteln außer Lg.

Über das Verhalten des Äthylisuretins in stark salzs. Lsg. gegen $NaNO_2$, s. Nef, Liebig's Ann. **280**. 341; C. **94**. II. 735. Benzylisuretin liefert bei gleicher Behandlung ein Gemisch von Benzaldehyd, Benzylalkohol und Benzylformylchloridoxim.

Da Äther der Knalls. am leichtesten aus α-alkylierten Hydroxylaminen nach der Hoffmann'schen Rk.:

$$RONH_2 + CHCl_3 + 3\,KOH = RON : C + 3\,KCl + 3\,H_2O$$

zu erhalten sein sollten, so wurde die Einw. von Chlf. (2 Mol.) und KOH (8 Mol.) auf α-Benzylhydroxylamin bei Ausschlufs von A. untersucht. Aus dem öligen neutralen Rk-Prod. schieden sich Krystalle (aus Lg.) F. 86—86,5°, einer mit Benzylhydroxams. iso- oder polymeren *Verbindung*, $C_8H_9NO_2$, ab, das übrige erwies sich als Gemisch von Benzylalkohol und Dibenzyläther nebst geringen Mengen eines isonitrilartigen Körpers.

II. Über die Benzylformhydroxamsäure. Die Alkyläther der Formhydroxams. entstehen beim Erhitzen von α-alkylierten Hydroxylaminen mit Ameisens. (Nef Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2720; C. **98**. II. 1265.) Aus α-Benzylhydroxylamin und Ameisens. (2 Mol.) bei 100° bildet sich *Benzylformhydroxamsäure*,! C_6H_5 CH_2ONHCH:O, resp. $C_6H_5 \cdot CH_2ON$:CHOH als farbloses Öl, Kp_{18}. 170° (geringe Zers.); wird durch konz. HCl in der Kälte in Ameisens. und salzs. α-Benzylhydroxylamin zerlegt. Ag-Salz, $C_8H_8NO_2Ag$, amorpher, weifser Nd. — *Benzylformylchloridoxim*, $C_6H_5CH_2ON$:CHCl. B. aus Benzylformhydroxams. und 1 Mol. PCl_5 unter Kühlung; farblose, ziemlich beständige Fl. von eigentümlichem Tannenduft, Kp_{11}. 101°, unter Atmosphärendruck 210° (ungenau) ohne Zers. Giebt in alkoh. Lsg. mit konz. HCl glatt salzs. α-Benzylhydroxylamin, mit Na-Äthylat oder KOH neben Salzen hauptsächlich Benzylalkohol und geringe Mengen anderer Prodd.

III. Über die Umwandlung von Formhydroxamsäure in Knallsäure. Wäre die Formhydroxams. eine Hydroxims., HON:CHOH, so müfste sie spontan unter H_2O-Verlust Knalls. liefern; da sie dies nicht thut und auch ihr Hg-Salz sich nicht in Knallquecksilber überführen läfst, so mufs ihre Konstitution die einer Hydroxams., HONH·CH:O, sein. Die S. zeigt grofse Neigung, in NH_2OH und CO zu zerfallen (beim Erhitzen über ihren F. tritt die Zers. explosionsartig, in Lsg. schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; auch das Na- und Pb-Salz zersetzen sich beim Aufbewahren unter Freiwerden von NH_3 und B. von Carbonaten), eine Überführung

in Knalls. ist somit nur über die Zwischenstufe eines Formhydroxims.-Derivates (Formylchloridoxim, HON:CHCl) möglich.

Benzoylformylchloridoxim, $C_6H_5CO.ON:CHCl$. B. aus Formhydroxams.-Benzoat und 1 Mol. PCl_5 bei gelindem Erwärmen; farb- und geruchlose Nadeln (aus Ä.) F. 53,5—54,5°, ll. in organ. Lösungsmitteln. Zerfällt beim Aufbewahren, sowie beim Erhitzen mit HNaO in Benzoës. u. HCl, resp. NaCl. Durch Einw. von Anilin (3 Mol.) in äth. Lösung bildet sich zunächst Benzanilid und Formylchloridoxim, von denen letzteres mit Anilin Phenylisuretin liefert. — *Acetylformylchloridoxim*, $CH_3CO \cdot ON$: CHCl. B. aus Formhydroxams.-Acetat und 1 Mol. PCl_5; sehr flüchtiges, penetrant riechendes, leicht zers. Öl, Kp_{15}. 60—63°. Beim Stehen mit einer wss. Lsg. von 3—4 Mol. $AgNO_3$ in der Kälte tritt langsam Umsetzung zu Knallsilber, AgCl u. Essigs. ein.

IV. **Über raumisomere Formhydroximsäurederivate.** *α- und β-Benzyloximidoameisensäthyläther*. (I. II.)

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} H\cdot C\cdot OC_2H_5 \\ \| \\ NOCH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} H\cdot C\cdot OC_2H_5 \\ \| \\ C_6H_5\cdot CH_2NO \end{matrix}$$

B. aus dem Ag-Salz der Benzylformhydroxims. und Jodäthyl; beide Verbb. sind farblose, pfefferminzartig riechende Öle. α-Verb. Kp_{15}. 121—22°, n_D^{19} 1,5105 (ABBÉ-Refraktom.); β-Verb. Kp_{15}. 149—150°, n_D^{19}. 1,5256. Beid Verbb. geben mit HCl-Gas Chloräthyl, mit alkoh. HCl-Salzs. α-Benzylhydroxylamin, sie sind daher raumisomer. — α- und *β-Benzyloximidoformylacetyloxyd* (III. IV.). B. aus dem Ag-Salz der Benzylformhydroxims. und Chloracetyl in äth. Lsg. α-Acetat, farblose Fl., Kp_{12}; 146—148°, geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 100° in das Stereoisomere über. β-Acetat farblose Nadeln (aus Lg.), F. 95—96°, Kp_{12}. 162—163°; entsteht auch aus

$$\text{III.}\quad \begin{matrix} CH_3COOCH \\ \| \\ C_6H_5\cdot CH_2ON \end{matrix} \qquad\qquad \text{IV.}\quad \begin{matrix} CH_3COOCH \\ \| \\ NOCH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Benzylformhydroxams. und Acetanhydrid bei 100°. Beide Verbb. werden durch SS. in α-Benzylhydroxylamin, Essigs. und Ameisens. gespalten. — *Benzyloximidodiacetyloxyd*, $C_6H_5\cdot CH_2ON:C(CH_3)OCOCH_3$. Entsteht aus α-Benzylhydroxylamin und Acetanhydrid ($1^1/_2$ Mol.) bei 100°; schneeweiße filzige Nadeln (aus Ä. + Lg.), F. 101—102°. — *Benzyloximidoformylbenzoyloxyd*, $C_6H_5\cdot CH_2ON:CHOCOC_6H_5$. Aus dem Ag-Salz der Benzylformhydroxims. und Benzoylchlorid in Ä.; neben α-Benzyl-β-benzoylhydroxylamin, $C_6H_5\cdot CH_2ONH\cdot COC_6H_5$, auch aus Benzylformhydroxams., Benzoylchlorid und HNaO. Farblose, durchsichtige Platten (aus Lg.), F. 29,5—30,5°. Wird durch SS. leicht in Benzoës., Ameisens. und α-Benzylhydroxylamin gespalten. (LIEBIG's Ann. 310. 1—24. 14/12. [31/8.] 1899. Chicago. Kent. Chem. Lab.) HELLE.

J. A. Müller, *Über die fraktionierte Neutralisationswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure, verglichen mit derjenigen der Ferrocyanwasserstoffsäure.* Die Neutralisation von $^4/_4$ Grammmolekülen Ferrocyanwasserstoffs. durch KOH (bei 18°) in sehr verd. Lsg. entw. 14,15 + 13,86 + 14,07 + 14,10, zusammen 56,18 Cal. Die fraktionierte Neutralisation von $^3/_3$ Grammmolekülen Carbonylferrocyanwasserstoffs. unter den gleichen Bedingungen durch KOH (bei 19,6°) entw. 14,07 + 13,87 + 13,96, zusammen 41,90 Cal., durch $Ba(OH)_2$ (bei 17,4°) 14,08 + 14,14 + 13,95, zusammen 42,17 Cal.; weitere Bestimmungen mit KOH lieferten die Werte 42,06 Cal. (bei 19,5°) und 41,98 Cal. (bei 19,1°), desgl. mit $Ba(OH)_2$ 42,42 Cal. (bei 18,7°). Es ergiebt sich hieraus als Mittelwert für die Neutralisationswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffs., durch KOH in sehr verd. Lsg. bei 19,4° bestimmt, 41,98 Cal. u. durch $Ba(OH)_2$ bei 18° bestimmt, 42,29 Cal. Die Carbonylferrocyanwasserstoffs. ist demnach eine starke S. von gleicher Acidität, wie die Ferrocyanwasserstoffs.; die Neu-

tralisation dieser SS. durch starke Basen entwickelt in sehr verd. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur auf 1-Grammatom neutralisierten Wasserstoffs ungefähr 14 Cal. Die Substitution einer HCN-Gruppe im Mol. der Ferrocyanwasserstoffs. durch CO scheint daher ohne Einflufs auf die Acidität der im Mol. der gebildeten Carbonylferrocyanwasserstoffs. verbliebenen H-Atome zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 962—64. [4/12. 1899*.]) DÜSTERBEHN.

R. H. Adie und **K. C. Browning**, *Die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Kaliumferrocyanid.* Die Vff. teilen quantitative Verss. mit über die Einwirkung von Schwefels. von der Konzentration H_2SO_4 (98%) bis zu $H_2SO_4 \cdot 8H_2O$ auf Kaliumferrocyanid. Das Salz löst sich in SS. von der Stärke H_2SO_4 bis $H_2SO_4 \cdot H_2O$ unter B. von Kaliumsulfat und Ferrocyanwasserstoffs. Eine B. von Kohlenoxyd tritt nur langsam und unvollkommen ein. In S. von der Stärke $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ergiebt die Zers. des Salzes B. von Kohlenoxyd für das gesamte Cyan des Salzes. Mit noch stärker verd. SS. $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ bis $H_2SO_4 \cdot 10H_2O$ entsteht Cyanwasserstoffs. und „EVERITT's Salz" $K_2Fe_2Cy_6$. Bei letzterer Verdünnung erscheint alles Cyan als Cyanwasserstoff, und die B. von Kohlenoxyd hört praktisch bei der Konzentration $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ auf. Die Vff. diskutieren den Mechanismus der Rk. Es findet entweder B. und Hydrolyse von Ferrocyanwasserstoff statt (mit verd. S.) oder Einw. des zuerst entstehenden Kaliumsulfats auf Ferrocyanwasserstoff unter B. von EVERITT's Salz (mit konz. S.). (Proceedings Chem. Soc. **15**. 226.) POSNER.

Michel Pellegrin, *Beitrag zum Studium der Fittig'schen Reaktion.* (Vorläufige Mitteilung.) Veranlafst durch die vor kurzem erschienene Arbeit von WEILER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1050; C. **99**. I. 1195.) über die FITTIG'sche Rk. teilt Vf. die bisherigen Ergebnisse eigener Verss. mit.

I. Einw. von Natrium auf ein Gemisch von m-Xyloldibromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2^{1,3}$, und Brombenzol, C_6H_5Br. Das *m-Xyloldibromid* entsteht durch Einw. von Brom in Dampfform (2 Mol.) auf sd. m-Xylol (1 Mol.), und wird durch fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck von unverändertem m-Xylol und gebildetem *m-Xylolbromid*, $C_6H_4(CH_3)(CH_2Br)$, befreit. Nach dem Umkrystallisieren aus Lg. stellt es lange weifse, prismatische Nadeln, F. 77,1°, Kp_{20}. 135—140°, dar, die die Schleimhäute stark angreifen. Ein Gemisch von 53 g dieses Dibromids mit 63 g Brombenzol in wasserfreiem Ä. wurde allmählich mit etwa 80 g Natriumdraht versetzt, 24 Stunden sich selbst überlassen und etwa 4 Stunden zum gelinden Sieden erwärmt. Nach dem Abfiltrieren und Abdestillieren des Ä. hinterblieb ein viskoser brauner Rückstand, aus dem Vf. durch Dest. unter vermindertem Druck 4 Fraktionen auffing. Fraktion I, Kp_{25}. 140—145°, in einer Ausbeute von 13,7 g, erwies sich als *Diphenyl*, F. 70,5°, Kp. 253°. — Fraktion II, Kp_{18}. 168—172°, in einer Ausbeute von 5,2 g, erstarrte sogleich zu einer Krystallmasse, wl. in A. und Ä.; aus der äth. Lsg. schieden sich hexagonale Prismen, F. 131,5°, Kp. 290° ab, die bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung Werte entsprechend der Formel eines *Dixylyls*, $[C_6H_4(CH_2)_2]_2$, ergaben. Vf. erörtert eingehend noch die vorhandenen Möglichkeiten, um die B. eines Dixylyls bei der Kondensation von Xyloldibromid u. Brombenzol mittels Natrium als den einfachsten u. natürlichsten Verlauf der Rk. anzunehmen, doch weist Vf. darauf hin, dafs ev. auch die Kondensation in komplizierterer Weise vor sich gehen und zur B. eines Dimethyldihydroanthracens führen könnte. Das *m-Dixylyl* (?) (1 Mol.) liefert mit 2 Mol. Brom ein *Disubstitutionsprod.*, $C_{16}H_{14}Br_2$, aus Bzl. farblose schöne Prismen, F. 213—214°. — Fraktion III, Kp_{18}. 258—263°, in einer Ausbeute von 1,7 g, liefs sich durch eine Kältemischung zum Erstarren bringen und krystallisiert aus einem Gemisch von A. und Ä. in langen, farblosen Nadeln, F. 191°, Kp_{18}. 260°, sll. in Ä., wl. in A., Bzl. und CS_2. Die Analysen,

die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen, das Verhalten des Körpers gegen Brom weisen ihm die Zus. $C_{16}H_{12}$ und die Konstitution eines *Diphenylendiäthylens* $C_6H_4<{CH:CH \atop CH:CH}>C_6H_4$ zu, entstanden durch Kondensation von 2 Mol. m-Xyloldibromid durch Austritt von vier HBr. Jedoch bedarf auch diese Auffassung von der Konstitution des KW-stoffs noch der experimentellen Bestätigung. Fraktion IV, Kp_{15}. 270—350°, in einer Ausbeute von etwa 19 g, eine viskose gelbe Fl., die sich nicht zum Erstarren bringen liefs, scheint mindestens drei verschiedene Körper zu enthalten, die sich jedoch bisher nicht isolieren liefsen. — Der Destillationsrückstand bildet eine schwarze, harzige M., ca. 5,5 g, die nicht weiter untersucht wurde. — Vf. macht noch darauf aufmerksam, dafs, auch bei anscheinend identischen Bedingungen, die Ausbeuten bei der Wiederholung der Verss. sehr verschieden ausfielen.

II. Einw. von Natrium auf ein Gemisch von m-Dibrombenzol und Benzylchlorid. Ein Gemisch von 236 g m-Dibrombenzol und 253 g Benzylchlorid in wasserfreiem Ä. wurde mit 90 g Natrium zunächst 24 Stunden in der Kälte, dann in der Wärme behandelt. Bei der fraktionierten Dest. unter 12 mm Druck wurde bei 140—145° eine gelbliche ölige Fl. aufgefangen, die aus A. in breiten Tafeln, F. 51°, Kp. 284—285°, krystallisiert und sich als *Dibenzyl* erwies. Von den höher sd. Fraktionen liefs sich bisher kein fafsbares Prod. isolieren. Verss., betreffend die Einw. von Dibromxylolen auf Quecksilberdiphenyl, sind bisher resultatlos verlaufen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 457—65. 23/12. [1/7.] 1899. Allgem. chem. Inst. Lüttich.) Roth.

H. Giran, *Über neue Verbindungen des Phosphorsäureanhydrids mit Benzol.* Das beim Erhitzen von 1 Mol. P_2O_5 mit 3 Mol. Bzl. im Rohr auf 110—120° entstehende Prod. ist nicht, wie Vf. angab (C. r. d. l'Acad des sciences **126**. 592; C. **98**. II. 780) Benzoltetradimetaphosphors., sondern *Benzolmonodimetaphosphorsäure*, $C_6H_5 \cdot P_2O_5H$, wie die Analyse der in einem gut verschlossenen, langen Glasrohre zwischen Schichten trocknen Kaolins getrockneten Substanz ergab. Ziegelrotes, sehr zerfliefsliches Pulver, unl. in Bzl., Ä., CS_2 und Chlf., swl. in A., ist an der Luft sehr unbeständig und zers. sich mit W. zu Bzl. und H_3PO_4. Das früher (l. c.) vom Vf. dargestellte Ba-Salz ist thatsächlich das Salz der *Benzoltetradimetaphosphorsäure*, welch letztere durch Dissociation der Benzolmonodimetaphosphors.

$$4\,C_6H_5 \cdot P_2O_5H = C_6H_2(P_2O_5H)_4 + 3\,C_6H_6$$

in der alkoh. Lsg. entsteht. — Wird die Benzolmonodimetaphosphors. mit viel Bzl. übergossen u. in die M. trockenes NH_3 bis zur Sättigung eingeleitet, so entsteht das Ammoniumsalz dieser S., eine dunkelgelbe, sehr zerfliefsliche Masse von der Zus. $C_6H_5 \cdot P_2O_5NH_4$. — Erhitzt man das Gemisch von Bzl. und P_2O_5 auf höhere Temperatur (200—210°), so entsteht die *Benzoltridimetaphosphorsäure*, $C_6H_3(P_2O_5H)_3$, ein gelbes Pulver, das der Monodimetaphosphors. in chemischer und physikalischer Beziehung völlig analog ist. Das Gleiche gilt auch von dem Ammoniumsalz $C_6H_3(P_2O_5NH_4)_3$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 964—66. [4/12. 1899*.].) Düsterbehn.

A. van Raalte, *Über das Phenyl- und p-Chlorphenylnitromethan.* (Vergl. auch Vf.'s Inaug.-Diss. Groningen **1899**.) In der Einleitung weist Vf. an der Hand der Arbeiten von Holleman, Hantzsch u. Schülern u. a, nach, dafs den normalen aliphatischen Nitrokörpern $R\text{-}CH_2NO_2$ die ihnen von ihrem Entdecker Victor Meyer zugeschriebene Konstitution, den Isonitrokörpern und ihren Natriumderivaten dagegen die Gruppe NOH, resp. NONa zukommt.

I. Bereitung des Phenylnitromethans. (Vergl. Hantzsch und Schultze Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 699; C. **96**. I. 958.) In einer Reihe von Verss. prüfte

Vf. die von den verschiedenen Autoren für diesen Körper angegebenen Darstellungsmethoden und giebt der von HANTZSCH u. SCHULTZE den Vorzug, weil sie weniger Vorsicht erfordert als die HOLLEMAN'sche. Doch erhielt Vf. dabei nur eine Ausbeute von 16 %, während HANTZSCH und SCHULTZE 30 % der Theorie gewannen. Vf. empfiehlt noch bei der Bereitung der Natriumverb. des Phenylnitromethans der M. etwas W. zuzusetzen, u. im Scheidetrichter mit Ä. auszuschütteln, um so die lästigen Wirkungen der Nitroverb. auf die Schleimhäute zu vermeiden.

II. Bereitung des p-Chlorphenylnitromethans, C_6H_4Cl-$CH_2\cdot NO_2$. p-Toluidin wurde nach GATTERMANN über seine Diazoverb in p-Chlortoluol verwandelt, dieses mit Wasserdampf übergetrieben, in Ä. gel. und schließlich fraktioniert. In das sd. p-Chlortoluol wurde alsdann möglichst im Sonnenlicht nach JACKSON und FIELD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 904) ein Chlorstrom eingeleitet, bis die Fl. bei 215° siedete, ein Zeichen, daß das ganze p-Chlortoluol. $Cl\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ in *p-Chlorbenzylchlorid*. $Cl\cdot C_6H_4\cdot CH_2Cl$ umgewandelt war. In einer Tabelle giebt Vf. die verschiedenen Umwandlungsphasen dieser Chlorierung mit den KpKp. der einzelnen p-Chlortoluol- u. p-Chlorbenzylchlorid-Gemische und stellt in einer Kurve graphisch das allmähliche Ansteigen der KpKp. von 158 auf 215° dar. Das p-Chlorbenzylchlorid, in einer Ausbeute von 86 % der Theorie erhalten, schm. bei 29°, sd. bei 214°. Beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge KJ in A. liefert es im sd. Wasserbade das *p-Chlorbenzyljodid*, $Cl\cdot C_6H_4\cdot CH_2J$, farblose schöne Nadeln, F. 64°, von schwachem Anisgeruch, die die Schleimhäute stark angreifen, in fast theoretischer Ausbeute. In die über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknete äther. Lsg. dieses Jodids wurde bei gewöhnlicher Temperatur Silbernitrit eingetragen und das Gemisch 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach dem Abfiltrieren, erneutem Trocknen, Abdestillieren des Ä. wurde das ölige Reaktionsprod. mittels 4 %ig. Lsg. von $NaOCH_3$ in CH_3OH in die Natriumverb. verwandelt und letztere durch Waschen mit Bzl. und wiederholtes Auspressen gereinigt. (Ausbeute 62 % der Theorie.)

III. Einw. von Acetylchlorid auf das Phenylnitromethan. Zu 6 g pulverisierten Natriumphenylnitromethan in 50 ccm frisch destilliertem Bzl. wurden 3 g frisch destillierten Acetylchlorids gefügt. Aus der noch w. filtrierten Fl. schieden sich beim Erkalten kleine feine Nadeln von Acetylphenylnitromethan, F. 125—126°, ab, die sich identisch erwiesen mit der vom Vf. aus dem Barytsalz der Benzhydroxams. mittels Acetylchlorid erhaltenen *Acetylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5CO\cdot NOH\cdot COCH_3$. Auch geben beide Körper bei der Dest. mit verd. H_2SO_4 dieselben Prodd., eine wss. Fl., bestehend aus Essigs. und Benzoës., während im Kolbenrückstand sich Hydroxylamin nachweisen ließ.

IV. Einw. von p-Chlorbenzoylchlorid auf das Phenylnitromethan und von Benzoylchlorid auf das p-Chlorphenylnitromethan. Um nachzuweisen, daß die bei der Einw. von Säurechloriden auf Nitrokörper entstehenden Hydroxamss. primäre Reaktionsprodd. sind, hat Vf. einmal p-Chlorbenzoylchlorid auf Natriumphenylnitromethan, wie andererseits Benzoylchlorid auf Natrium-p-chlorphenylnitromethan wirken lassen u. dabei zwei verschiedene Benzhydroxams. erhalten. Zunächst stellte Vf. die p-Chlorbenzoylbenzhydroxams. synthetisch auf folgende Weise dar: *p-Chlortoluol* wurde nach EMMERLING (Ber. Dtsch. chem. Ges. 8. 881) mittels $KMnO_4$ zur *p-Chlorbenzoësäure*, (aus Eg.) feine Nadeln, F. 237°, oxydiert, diese S. mittels PCl_5 in *p-Chlorbenzoylchlorid*, schöne große Krystalle, F. 15°, übergeführt. 8 g des Barytsalzes der Benzhydroxams. in Bzl. wurden alsdann einen Augenblick nur mit 7 g dieses Chlorids erhitzt, heiß filtriert, worauf sich beim Erkalten aus der Bzl.-Lsg. die *p-Chlorbenzoylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5\cdot CO\cdot NOH\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$, als farblose M., F. 137°, abschied. (Die S. bildet sich auch beim Erhitzen von p-Chlorbenzoylchlorid mit der freien Benzhydroxams., bezw. ihrem Natriumsalz, das nach dem Verf. von JEANRENAUD [Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 1272] bereitet wurde.) Beim Erhitzen von p-Chlorbenzoyl-

chlorid mit Natriumphenylnitromethan in Bzl. entstand ein krystallisiertes Prod., bestehend anscheinend aus p-Chlorbenzoyl- u. p-Dichlordibenzoylbenzhydroxamss. u. p-Chlorbenzoës., das sich wegen der Unbeständigkeit dieser Hydroxamss. gegen Alkalien, SS. nicht rein gewinnen liefs. Jedoch liefert dieses Prod. beim Erhitzen mit konz. HCl im Einschmelzrohr auf 120° Hydroxylamin, das bei gewöhnlicher Temperatur Ost'sche Fl. reduzierte. — Die *Benzoyl-p-chlorbenzhydroxamsäure* bereitete Vf. synthetisch in folgender Weise: Zu einer Lsg. von 6,95 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 28,6 g Na_2CO_3, $10H_2O$ in W. wurden 17,4 g p-Chlorbenzoylchlorid sehr vorsichtig hinzugefügt. Das Reaktionsprod. wurde abfiltriert, wiederholt mit W. gewaschen, mit einer konz. Na_2CO_3-Lsg. 24 Stunden durchgeschüttelt, abfiltriert u. im Filtrat mit Salzs. gefällt. Nach dem Auflösen in Eg. und Fällen mittels Bzl. erwies sich der so erhaltene Körper als *p-Chlorbenzhydroxamsäure*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NHOH$, kleine durchscheinende Platten, F. 168°, während der in Soda unl. Körper die *p-Dichlordibenzhydroxamsäure*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NOH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$, F. 165°, war. Auch das Natriumsalz der Benzhydroxamss. gewann Vf. nach dem Verf. von Jeanrenaud (l. c.) durch Behandlung von *p-Chlorbenzoësäureäthylester*, Kp. 238°, mit Natriumalkoholat und Hydroxylaminchlorhydrat in einer absolut alkoh. Lsg., allerdings in schlechter Ausbeute. Beim Erhitzen von 3,2 g p-Chlorbenzhydroxamss. mit 2,7 g Benzoylchlorid in Bzl. am Rückflufskühler entstand die *Benzoyl-p-chlorbenzhydroxamsäure*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NOH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Bzl. Krystalle, F. 158°. Diese S. aus dem Gemisch der Hydroxamss. zu isolieren, die sich beim Erhitzen von Natrium-p-chlorphenylnitromethan mit Benzoylchlorid in Bzl. bilden, gelang nicht, doch liefs sich die B. von Hydroxamss. wieder an der Ggw. von Hydroxylamin bei ihrer Zers. mittels HCl erweisen.

V. Über die beiden Modifikationen des p-Chlorphenylnitromethans. (Vergl. auch Hantzsch. „Zur Konstitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen", Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 575; C. **99**. I. 869.) Das *normale p-Chlorphenylnitromethan*, F. 33—34°, entsteht aus der Lsg. seiner Natriumverb. in W. beim Durchleiten eines CO_2-Stromes, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur in Form eines Sirups, beim Abkühlen auf 0° direkt in krystallisiertem Zustand. Die *Isomodifikation*, F. 64°, wird aus der wss. Lsg. des Natrium-p-chlorphenylnitromethans durch Fällen mittels konz. HCl gewonnen, durch Lösen in w. Bzl. und Fällen mit PAe. gereinigt. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich, wie aus ihren mikrophotographischen Abbildungen ersichtlich, auch in ihrem Krystallhabitus; in ihren sonstigen Eigenschaften verhalten sie sich ganz analog den von Hantzsch u. Schultze (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2253; C. **96**. II. 873) beschriebenen isomeren Bromphenylnitromethanen. So verwandelt sich die Isoform, im festen Zustand über Natronkalk aufbewahrt, langsam in die normale Form, wobei der F. zunächst unter den der normalen Form sinkt, um sich wieder zu erheben, in dem Mafse, wie die Isoform verschwindet. Immerhin ist das Iso-p-chlorphenylnitromethan stabiler als das analoge Bromderivat. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen beider Modifikationen in Eg. und in Phenol ergaben einfaches, in Diphenylmethan etwas höheres Molekulargewicht. Die normale Modifikation verhält sich chemisch wie eine Pseudos., der Isokörper wie eine S. So löst sich das normale p-Chlorphenylnitromethan nur langsam in KOH; seine wss. Lsg. reagiert neutral, färbt sich nicht mit $FeCl_3$ u. leitet in wss.-methylalkoholischer Lsg. nur äufserst wenig die Elektrizität. Die Isoform ist dagegen ll. in Na_2CO_3-Lsg., seine wss. Lsg. reagiert sauer und giebt mit $FeCl_3$ eine dunkle Färbung. Die wss. Lsg. ihrer Natriumverb. reagiert neutral und leitet sehr gut die Elektrizität. In einer wss.-methylalkoholischen Lsg. wandelt sich auf Zusatz von wss.-methylalkoholischem KOH der normale Nitrokörper ziemlich schnell in die Isoform um. Letztere leitet gut die Elektrizität, geht aber leicht in die sehr schwach leitende normale Form über. Beide Modifikationen liefern ein krystallisiertes Ammoniumsalz, schöne kleine Platten, F. 118—119° unter Zers., doch während in der Lsg.

des Isokörpers sofort auf Zusatz von NH_3 das Ammoniumsalz sich absetzt, bleibt die Lsg. der normalen Verb. zunächst einige Augenblicke klar, um sich dann auf einmal mit den Ammoniumsalzkrystallen zu bedecken. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 378—407. 23/12. 1899.) Roth.

William Jackson Pope und **Stanley John Peachey**, *Asymmetrische optisch-aktive Stickstoffverbindungen. Dextro- u. Lävobenzylphenylallylmethylammoniumjodide und -bromide.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. **99**. II. 1112.) *d-α-Benzylphenylallylmethylammonium-d-camphersulfonat.* Farblose Platten aus Aceton, F. 169—170°, sll. in A. und W., $[\alpha]_D$ in W. (0,5256 g in 25 ccm) = +44,4°. *l-α-Benzylphenylallylmethylammonium-d-camphersulfonat*, krystallin. Pulver aus Essigester, $[\alpha]_D$ in W. (0,4295 g in 25 ccm) = —18,6°. *d-α-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid*, Krystalle aus 50%igem A., F. 145—147°, $[\alpha]_D$ in einem Gemisch von gleichen Teilen Methylalkohol und Aceton (0,1445 g in 15 ccm) = +52,5°. *d-α-Benzylphenylallylmethylammoniumbromid*, Krystalle aus A., F. 147—149°, $[\alpha]_D$ in A. (0,1454 g in 15 ccm) = +68,6°. *l-α-Benzylphenylallylmethylammoniumbromid*, von gleichen Eigenschaften wie das α-Salz, $[\alpha]_D$ in A. (0,2240 g in 15 ccm) = —67,3°. *l-α-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid*, $[\alpha]_D$ in einem Gemisch von gleichen Teilen Methylalkohol u. Aceton (0,3105 g in 15 ccm) = —51,4°. (J. Chem. Soc. London **75**. 1127—31. New-Cross. Goldsmith's Institute.) Posner.

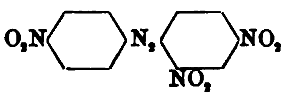
F. D. Chattaway u. **K. J. P. Orton**, *Eine Reihe substituierter Stickstoffchloride. II. Teil. Die Trichlorphenylacylstickstoffchloride.* Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der kürzlich veröffentlichten (J. Chem. Soc. London **75**. 1046—54; C. **99**. II. 191). Es wird gezeigt, dafs in Aniliden die B. eines Stickstoffchlorids oder -bromids in allen Fällen der Substitution im Kern vorangeht, u. dafs der Grad der Schwierigkeit, mit der die Umbildung dieser Stickstoffchloride u. -bromide vor sich geht, der relativen Schwierigkeit entspricht, mit der die Umbildungsprodd. durch direkte Einw. von Halogen erhalten werden. Folgende Verbb. werden beschrieben: *2,4,6-Trichlorphenylformylstickstoffchlorid*, $C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot CHO$. Schöne, weifse Prismen, die von Domen begrenzt werden, F. 78°. *2,4,6-Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid*, $C_6H_2Cl_3NCl \cdot COCH_3$. Weifse, durchsichtige, würfelähnliche Prismen, F. 74°. *2,4,6-Trichlorphenylbenzoylstickstoffchlorid*, $C_6H_2Cl_3NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$. Dicke, weifse Prismen, die von Pyramiden begrenzt werden, F. 89°. *p-Chlorphenylbenzoylstickstoffchlorid*, $C_6H_4ClNClCO$ C_6H_5. Glänzende, kurze, weifse Prismen mit Domenenden, F. 79,5°. Alle diese Verbb. zeigen die charakteristischen Rkk. der Stickstoffhalogenbindung. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 232.) Posner.

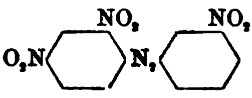
J. T. Hewitt, *Über die Darstellung von Benzolazo-o-nitrophenol.* Noelting (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2997) hat beobachtet, dafs die Nitrierung von Benzolazophenol in starker Schwefels. zur B. von p-Nitrobenzolazophenol, $NO_2 \cdot C_6H_4NN$ C_6H_4OH, führt. Vf. findet, dafs durch Nitrierung von Benzolazophenol (10 g) mit verdünnter Salpeters. (20 ccm S. vom D. 1,36 und 60 ccm W.) bei 40° *Benzolazo-o-nitrophenol*, $C_6H_5NN \cdot C_6H_3(NO_2)(OH)$, entsteht, F. 128,5°. Diese Verschiedenheit läfst sich dadurch erklären, dafs Noelting ein Sulfat des Benzolazophenols nitrierte, welches wahrscheinlich ein Derivat des Chinonphenylhydrazons, $C_6H_5NH \cdot N : C_6H_4 : O$, ist, während Vf. Salpeters. von solcher Verdünnung wählte, dafs Salzbildung ausgeschlossen und daher Benzolazophenol, $C_6H_5N : NC_6H_4OH$, als solches nitriert wurde. Dies Resultat ist nicht vereinbar mit der Auffassung der Azophenole als Chinonhydrazone von Hantzsch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3089), da, während Phenole leichter als Benzolkerne ohne Hydroxylgruppe oder Amidogruppe substituiert werden, andererseits Amidoderivate des Benzols sicher leichter substituiert werden, als Chinone.

In vorliegender Arbeit werden einige Derivate des Benzolazo-o-nitrophenols beschrieben. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 229.) POSNER.

Siegfried Ruhemann und **H. E. Stapleton**, *Tetrazolin.* (J. Chem. Soc. London **75**. 1131—34. Cambridge. GONVILLE und CAJUS College. — C. **99**. II. 1117.) POSNER.

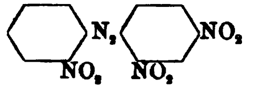
Alf. Werner und **Edm. Stiasny**, *Über Nitroderivate des Azo-, Azoxy- und Hydrazobenzols.* Vff. haben bei der Unters. der *Nitroazobenzole* gefunden, daſs alle Angaben von JANOWSKY über diese und über die Benzolnitrolss. falsch sind. Die von ihm in der Zusammenstellung (Monatshefte f. Chemie **7**. 135) erwähnten Verbb. sind durchweg Gemische, die zum groſsen Teil *Azoxyverbindungen* enthalten. A. a) *Mononitroazobenzole.* 1. sog. *p-Nitroazobenzol* (schon von GERHARDT und LAURENT gewonnen), vom F. 137°, ist ein Gemisch von dem noch nicht dargestellten wirklichen *p-Nitroazobenzol*, von *p-Dinitroazobenzol* (daher die Blaufärbung mit Schwefelammonium und Kalilauge) und dem hellgefärbten *p-Nitroazoxybenzol* (F. 143—144°). 2. sog. *o-Nitroazobenzol* vom F. 127° (in Eg. gewonnen), ist ein Gemisch derselben Verbb. wie bei 1. und enthält keine Spur o-Nitroverb. Dagegen existiert *m-Nitroazobenzol* (MELDOLA u. HANES), orange Nadeln, F. 82—83°. — b) *Dinitroazobenzole.* 1. *p-Dinitroazobenzol* ist bis jetzt unscharf gegen 220° schm. beschrieben. Durch Kochen mit etwas CrO_3 in Eg. erhält man es ganz rein. Centimeterlange, flache, rote Nadeln. F. 221°. — 2. JANOWSKI's öliges sog. *Dimetadinitroazobenzol* haben KLINGER und ZUURDEEG als Gemisch erwiesen (LIEBIG's Ann. **255**. 311; C. **90**. I. 530). Das wirkliche *m-Dinitroazobenzol* (aus der Azoxyverb.) bildet flache, rötlichchamoisfarbene Nadeln; F. 153°. — 3. sog. *o-p-Dinitroazobenzol*, F. 208°, aus sog. o-Nitroazobenzol, ist unreines *p-Dinitroazobenzol.* — 4. *m-p-Dinitroazobenzol* vom F. 205° (aus p-Nitroazobenzol-p-sulfons.) ist ebenfalls unreines *p-Dinitroazobenzol.* —

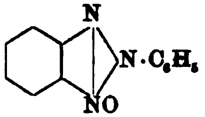
I. 

II. 

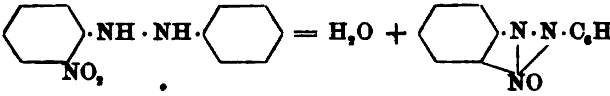
5. *Dinitroazobenzol* vom F. 180° ist keine Dinitroazoverb., sondern wegen ihrer hellen Farbe vermutlich Azoxyverb. Die letzteren vier sind zu streichen; bekannt ist noch *2.4-Dinitroazobenzol* (WILLGERODT und FERKO, J. pr. Chem. [2] **37**. 352; C. **88**. 745). — c) *Trinitroazoverbindungen.* Alle fünf von JANOWSKY aufgezählten sind zu streichen. 1. *Trinitroazobenzol*, F. 112° (PETRIEW), ist ein Gemisch von Azoxyverbb. — 2. *Trinitroazobenzol*, F. 170°, ist unreines *Dinitroazoxybenzol.* — 3. *Trinitroazobenzol*, F. 124° (aus sog. m-Dinitroazobenzol), ist nach KLINGER und ZUURDEEG ein Gemisch von *Trinitroazoxyverbindungen.* — 4. *Trinitroazobenzol*, F. 160°, aus p-Dinitroazobenzol durch HNO_3. Bei dieser Rk. entstehen faktisch *Di-* oder *Trinitroazoxybenzole.* — 5. *Trinitroazobenzol*, F. 185°, ist *p-Dinitroazoxybenzol.* — Sicher bekannt sind: I. *2.4.4'-Trinitroazobenzol*, von WILLGERODT und HERMANN (J. pr. Chem. [2] **42**. 127; C. **90**. II. 488) zuerst gewonnen. Vff. haben es aus der zugehörigen Hydrazo- und Azoxyverb. dargestellt. Rote Nadeln; F. 172°. II. *2.4.3'-Trinitroazobenzol*, von KLINGER und ZUURDEEG aus der Azoxyverb. zuerst, von den Vff. aus der Hydrazoverb. erhalten. Rote Nadeln; F. 172°. III. Als *2.2'.4'-Trinitroazobenzol* haben KLINGER und ZUURDEEG ein Reduktionsprod. des zugehörigen Azoxykörpers beschrieben; schöne hellgelbe Nadeln; F. 220°. Vff. haben diese Verb. aus o-Nitrophenylhydrazin und Dinitrochlorbenzol dargestellt und nachgewiesen, daſs sie die betreffende Hydrazoverb. ist, die durch HgO in die wahre Azoverb., orange Nadeln, F. 172°, übergeht. Die Hydrazoverb. liefert mit HNO_3 eine gegen 220° in orange Nadeln schm. Verb., wahrscheinlich *2.4.2'.4'-Tetranitroazobenzol.* — 4. *2.4.6-Trinitroazobenzol* ist schon lange durch E. FISCHER gewonnen.

B. Nitroazoxybenzole. *o-* und *p-Nitroazoxybenzol* sind von ZININ (LIEBIG's Ann. **114**. 218) dargestellt. Das von demselben aus der o-Verb. gewonnene Reduktionsprod. ist nicht, wie ALEXEJEFF annahm, *Diazoxyazobenzol*, $(C_{12}H_9N_2O)_2$, sondern hat die einfache Formel und ist *Phenylaznitrosobenzol* (IV), durch Zinnchlorür wird es zu *Phenylazimidobenzol* (V). — Aufser dem bekannten *m-Dinitroazoxybenzol* haben Vff. aus p-Dinitroazobenzol durch HNO_3 sehr leicht *p-Dinitroazoxybenzol*, schwefelgelbe Nadeln, F. 192°, erhalten. Bei energischer Einw. von Salpeters. auf Azobenzol wurde neben *2.4.2'-* und *2.4.3'-Trinitroazoxybenzol* (KLINGER und ZUURDEEG) als Hauptprod. *2.4.4'-Trinitroazoxybenzol* gewonnen.

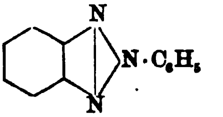
III. 

IV. 

C. Nitrohydrazobenzole. Aus p-Dinitroazobenzol durch Schwefelammonium erhielten Vff. *Dinitrohydrazobenzol* (VI), schon von LERMONTOW 1872 dargestellt. Diese Verb. ist weder eine „*Aznitrolsäure*“ (JANOWSKY, Monatshefte f. Chemie **6**. 162), noch eine „*Azhydroxyazoverbindung*“ (WILLGERODT, J. pr. Chem. **42**. 49; C. **90**. II. 239), sondern eine richtige Hydrazoverb., deren F. zu 234° gefunden wurde. Aus p-Mononitroazobenzol liefs sich weder „Benzolaznitrolsäure“ noch p-Nitrohydrazobenzol darstellen. Diejenigen Nitrohydrazoverbb., die zwei Nitrogruppen in p-Stellung haben (z. B. *2.4.4'-Trinitrohydrazobenzol*, F. 213°), lösen sich unter Blaufärbung in Alkalien. *2.4'.2'-Trinitrohydrazobenzol* giebt noch wenigstens in Acetonlsg. mit Alkalien Blaufärbung, *2.4.3'-Trinitrohydrazobenzol* überhaupt nicht mehr. — Zur B. von *Aznitrosoverbindungen* sind nur diejenigen *o-Nitrohydrazoverbindungen* befähigt, die im zweiten Kern keine Nitrogruppen enthalten:



Experimenteller Teil. A. Mononitroderivate. Durch Nitrieren von *Azobenzol* mit HNO_3 (D. 1,51) bei unter +6° entstehen *p-Dinitroazobenzol* (in Aceton wl.) und ein bei 138—139° schmelzendes Gemisch (in Aceton l.) von *p-Nitroazoxybenzol* (F. 149°) und *p-Nitroazobenzol*. Da sich beide durch Krystallisation nicht trennen lassen, liegt vielleicht eine Molekularverb. vor; p-Nitroazoxybenzol wird

V. 

VI.

durch NH_4SH in A. nicht angegriffen, p-Nitroazobenzol wird zu *p-Amidoazobenzol* reduziert u. läfst sich also nicht isolieren. — Bei der Nitrierung in Eg. bei +90° u. +50° entstanden zwischen 127° und 131° schm. Gemische derselben Bestandteile, unter deren Reduktionsprodd. o-Phenylendiamin nicht nachzuweisen war. *o-Nitroazobenzol* bildet sich also nicht.

Bei der Nitrierung von *Azoxybenzol* erhält man o- und p-Mononitroverbb., die leicht zu trennen sind. *Phenylaznitrosobenzol* (IV) entsteht aus der o-Nitroverb. durch Kochen mit alkoh. NH_4SH. Schwach gelbliche Nädelchen aus A.; F. 88,5°. Liefert mit $SnCl_2$ und Salzs. *Phenylazimidobenzol* (V), perlmutterglänzende Blättchen aus A.; F. 109°.

B. Dinitroderivate. *p-Dinitroazobenzol*, $NO_2{}^4 \cdot C_6H_4N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2{}^4$; B. in ziem-

lich guter Ausbeute aus Azobenzol u. HNO_3 in der Kälte. Prachtvolle, rote, flache Nadeln beim Kochen mit Eg. und etwas CrO_3, F. 221—222°. Durch h. Salpeters. erhält man *Trinitroazoxybenzol* (F. 136°), in der Kälte entsteht *p-Dinitroazoxybenzol*, $O_2N^4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6O_4 \cdot NO_2{}^4$. Derbe, schwefelgelbe Nadeln aus Bzl., F. 192°. Wird durch NH_4SH reduziert zu *p-Dinitrohydrazobenzol* (das beim Kochen mit gelbem HgO wieder die Azoverb. giebt), $O_2N^4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2{}^4$. B. Direkt aus Dinitroazobenzol u. $NH_4 \cdot SH$ in sd. A. mit etwas Aceton. Der F. wechselt, weil bei der Krystallisation aus Aceton Krystallaceton gebunden wird. Reinigung durch Kochen mit Acetanhydrid. Gelbe Krystalle. F. 234°. In Alkalien mit blauer Farbe l. Durch konz. Laugen entstehen schwarzblaue, feste Salze. Läſst sich nach SCHOTTEN-BAUMANN nicht benzoylieren, aber durch Acetanhydrid u. Natriumacetat acetylieren. — *m-Dinitroazobenzol*, $C_{12}H_8N_4O_4 = O_2H^3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2{}^3$. B. Aus m-Dinitroazoxybenzol durch Kochen mit alkoh. Schwefelammonium und Oxydieren der alkoh. Lsg. mit HgO. Chamoisfarbene Nädelchen aus A. F. 153°. — *o-p-Dinitroazobenzol*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2{}^{2,4}$. Darst. nach WILLGERODT aus dem tief orangeroten 2-4-Dinitrohydrazobenzol (F. 117°) durch Oxydation. F. 119°. Mit Alkali zuerst Schwarzfärbung (Salzbildung?), dann B. von Phenylnitroaznitrosobenzol. Durch rauchende Salpeters. geht es in *2.4.4′-Trinitroazoxybenzol* über.

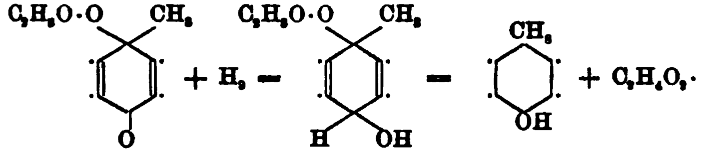
C. Trinitroderivate. Die Nitrierung von Azobenzol mit rauchender Salpeters. (D. 1,51) ohne Kühlung (KLINGER und ZUURDEEG) liefert als in h. Eg. l. Produkt *p-Trinitroazoxybenzol*, $C_{12}H_7N_5O_7 = NO_2{}^4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_3(NO_2)_2{}^{2,4}$. Schwefelgelbe Nadeln aus HNO_3 (D. 1,4). F. 135—136°. Die in Eg. unl. Trinitroprodd. lassen sich durch Aceton schwierig trennen: *o-Trinitroazoxybenzol*, weiſse, perlmutterglänzende Blättchen, F. 192°; *m-Trinitroazoxybenzol*, gelbe Krystalle aus Aceton. F. 178°. — *2.4.4′-Trinitrohydrazobenzol*, $C_{12}H_9N_5O_6 = O_2N^4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2{}^{2,4}$. B. Aus p-Nitrophenylhydrazin uud o-p-Dinitrochlorbenzol mit etwas A. bei 100—105°. Hellrote, glänzende Nädelchen aus Nitrobenzol. F. 212—213°. In Eg. und Aceton ll., in h. A. mäſsig l., in Bzl. und Chlf. fast unl., in Lg. unl. In Kalilauge mit blauer Farbe l. Durch Eg. entsteht keine Aznitrosoverb. — *2.4.4′-Trinitroazobenzol*, $C_{12}H_7N_5O_6 = NO_2{}^4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2{}^{2,4}$. B. Aus der Hydrazoverb. durch gelbes HgO in sd. Aceton. Rote Nadeln aus Eg. F. 172°. In A., Bzl., Eg. zl., in Ä. wl., in PAe. unl. Explodiert beim Erhitzen. — *2.4.4′-Trinitroazoxybenzol*, aus dem vorigen mit Chroms. und Salpeters. dargestellt, ist mit dem aus Azobenzol durch h. Salpetersäure gewonnenen p-Trinitroazoxybenzol identisch. F. 135—136°. Durch Schwefelammon liefert es die Azoverb., durch ungenügende Mengen eine *molekulare Verbindung* von Azo- u. Azoxyverb., rote Nadeln, F. 120°, die auch durch Zusammenkrystallisieren entsteht. Identisch mit 2.4.4′-Trinitroazoxybenzol ist auch das aus p-Dinitroazobenzol durch Nitrieren nach KLINGER und ZUURDEEG gewonnene Prod.

2.4.3′-Trinitrohydrazobenzol, $NO_2{}^3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2{}^{2,4}$, entsteht aus m-Nitrophenylhydrazin und o-p-Dinitrochlorbenzol, färbt sich mit Alkali nicht und giebt mit HgO in h. A. *2.4.3′-Trinitroazobenzol*, F. 172°. — *2.4.2′-Trinitrohydrazobenzol*, $C_{12}H_9N_5O_6 = NO_2{}^2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2{}^{2,4}$. B. Aus o-Nitrophenylhydrazin u. o-p-Dinitrochlorbenzol bei 100—105°. Hellgelbe Nadeln aus Eg. F. 220° („Azoverb." von KLINGER und ZUURDEEG). Liefert mit HgO in sd. Aceton *2.4.2′-Trinitroazobenzol*, $C_{12}H_7N_5O_6 = NO_2{}^2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2{}^{2,4}$. Rötliche Nadeln aus A. F. 173°. In Aceton l., in h. Bzl. und Chlf. sll., wl. in Ä., unl. in PAe. Entsteht auch direkt durch wenig NH_4SH aus der Azoxyverb. Azo- und Hydrazoverb. geben mit Salpeters. und Chromsäure beim Kochen *2.4.2′.4′-Tetranitroazobenzol* (?), orangerote, zarte Nadeln. F. 220°. Explosiv (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3256—82. 11/12. [13/11.] 1899. Zürich. Univ.-Lab.) RASSOW.

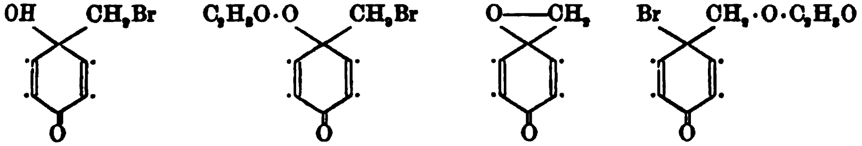
K. Auwers, *Über die Oxydationsprodukte von Phenolen und Phenolbromiden und*

die Konstitution des Pseudocumenolbromids. Vf. hat die Angaben ZINCKE's (J. pr. Chem. [2] **56**. 164; C. **97**. II. 940) über die aus den alkaliunl. Phenolbromiden durch HNO_3 entstehenden Oxykörper und deren Verhalten bestätigt gefunden; näher untersucht wurden das Dibrom- und Tribromderivat des Pseudocumenols.

Reduktion der Oxykörper und ihrer Acetylverbindungen. Noch leichter als die Oxydationsprodd. aus Phenolbromiden werden deren direkte Acetylierungsprodd. durch Zn-Staub und Eg. und sogar HBr(HCl wirkt nur bei Ggw. von $ZnCl_2$, dann aber nicht reduzierend, sondern unter B. chlorhaltiger Verbb.) reduziert; die aus Phenolen entstehenden Oxykörper oder deren Acetylverbb. liefern ausnahmslos die ursprünglichen Phenole zurück, während die Oxykörper aus Phenolbromiden dies nur bei Anwendung von Zn-Staub und S. thun, mit HBr dagegen die Phenolbromide regenerieren. Aus dem Verhalten der Oxykörper und ihrer primären Acetylverbb. kann auf analoge Konstitution und, entsprechend der ZINCKE'schen Annahme, auf das Vorhandensein einer OH-Gruppe geschlossen werden. Unter Zugrundelegung der ZINCKE'schen Formel für die aus echten Phenolen entstandenen Oxykörper kann die Rk. so interpretiert werden, daſs die Ketogruppe reduziert und dann H_2O oder Essigs. abgespalten wird:



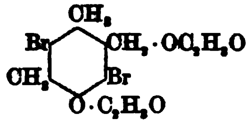
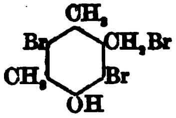
Die isomeren ZINCKE'schen Acetylverbb. werden dagegen durch Zn-Staub und Eg. nicht reduziert, sondern tauschen, ebenso wie beim Erhitzen mit Na-Acetat und Eg., ein Br-Atom gegen den Rest $O \cdot C_2H_3O$ aus. Diese Thatsachen sind nur verständlich, wenn man den Oxykörpern aus Phenolbromiden und ihren Umwandlungsprodd. folgende, aus ZINCKE's Schema für die Phenolbromide sich ergebende Formeln zuschreibt:

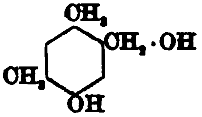
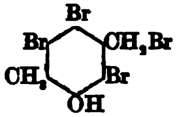


Oxykörper Acetylverbindung Oxyd Isomere Acetylverb.

Verhalten der Oxykörper gegen Acetanhydrid. Die Oxydationsprodd. der Phenolbromide geben beim Kochen mit Acetanhydrid unter Abspaltung eines Atoms O und 1 Mol. HBr die Diacetylverbb. (bei Ggw. von Na- oder Ag-Acetat bilden sich, falls seitenständige Halogenatome in Mitleidenschaft gezogen werden, Triacetylverbb.) der durch Einw. von W. auf die Phenolbromide entstehenden Phenolalkohole; der Verlauf der Rk. ist noch nicht aufgeklärt. Dagegen geben manche Oxydationsprodd. der echten Phenole beim Kochen mit Acetanhydrid entweder nur Monoacetylverbb. oder bei Zusatz von Na-Acetat auch Diacetate, die jedoch nicht identisch, sondern isomer mit den Diacetaten der p-Phenolalkohole sind und beim Behandeln mit HBr eine neue Reihe Phenolbromide liefern (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 17; C. **99**. I. 476.)

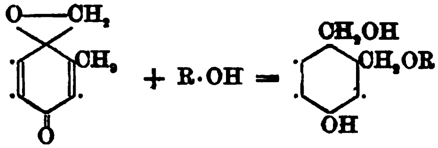
Konstitution des isomeren Pseudocumenoltribromids. Aus der Unters. besonders des neuen *Pseudocumenoltribromids*, F. 128°, hat sich ergeben, daſs diese Substanzen der m-Reihe angehören; dem Diacetat und Tribromid des Pseudocumenols kommen somit die Formeln I. und II. zu:

I.  II. 

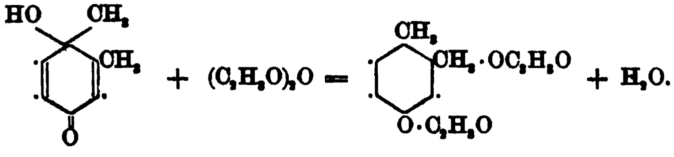
III.  IV. 

Bewiesen ist die Formel II. dadurch, daſs bei Ersatz des seitenständigen Br-Atoms gegen OH und darauf folgende energische Reduktion ein Br-freier Oxypseudocumylalkohol entsteht, der mit keinem der beiden bekannten (o- u. p-) Isomeren identisch ist und daher nur m-Oxypseudocumylalkohol (III.) sein kann. Ebenso ist die durch Umsetzung mit Anilin und darauffolgende Reduktion erhaltene Anilidoverb. $C_6H_2(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\cdot NHC_6H_5$ verschieden von den bekannten o- u. p-Derivaten. Schlieſslich lieferte Pseudocumenoltribromid ein Tetrabromid vom F. 151—152°, das in ein vierfach bromiertes p-Xylenol (IV.) übergeführt werden kann.

Verhalten der Oxykörper aus Phenolbromiden gegen alkoholisches Alkali. Zincke fand, daſs die Oxykörper aus Phenolbromiden unter dem Einflusse von Alkali HBr verlieren und in oxydartige Verbb. übergehen; bei Überschuſs an Alkali und in verd. alkoh. Lsg. geht die Rk. jedoch weiter, und es entstehen durch Anlagerung von 1. Mol. A. an die Oxyde Verbb. von Phenolcharakter. Da diese mit Acetanhydrid Diacetylverbb. liefern, aus denen durch Verseifung die ursprünglichen Phenole zurückgewonnen werden, so liegen in ihnen Monoalkyläther von Dioxyphenolen vor, die z. B. bei den Derivaten des Pseudocumenols der allgem. Formel, $C_6(CH_3)Br_2(OH)(CH_2OH)CH_2OR$, entsprechen. Wie die Unters. des aus dem Oxykörper des Pseudocumenoltribromids entstehenden Methyläthers (F. 149°) ergeben hat, erfolgt die Addition des alkoh. Restes (ob allgemein, bleibt noch zu untersuchen) an die zum Phenol-OH m-ständige Seitenkette:



Die B. der Diacetate (s. o.) läſst sich sich dementsprechend formulieren:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3440—53. 11/12. [28/4.] 1899. Heidelberg. Univ.-Lab.)
Hellе.

K. Auwers und **A. Ebner**, *Über das Oxydationsprodukt des Pseudocumenoltribromids. Oxykörper aus Pseudocumenoltribromid,* $C_6\cdot O^1(CH_3)_2^{2,5}\cdot Br_2^{3,6}(OH)^4\cdot(CH_2Br)^4$. Aus Pseudocumenoltribromid und mit Eg. verd. HNO_3; derbe Prismen (aus Bzl. + Lg.) oder feine, glänzende Blättchen (aus Eg.), F. 158°; ll. in organischen Lösungsmitteln auſser Lg., unl. in wss. Alkali. Giebt mit Zn-Staub und Eisessig Dibrompseudocumenol, F. 147—149°, beim Erhitzen mit Acetanhydrid (mit oder ohne

Na-Acetat) das *Diacetat* des *Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_6(OC_2H_3O)^1\cdot(CH_3)_2^{3,5}\cdot Br_2^{2,6}(CH_2\cdot OC_2H_3O)^4$, F. 106°. — *Acetylverbindung* des *Oxykörpers*, $C_6\cdot O^1\cdot(CH_3)_2^{3,5}\cdot Br_2^{2,6}(O\cdot C_2H_3O)^4(CH_2Br)^4$. Aus dem Oxykörper und Acetylchlorid; derbe, weiße Krystalle (aus Methylalkohol), F. 118—119°. Geht durch Zn-Staub u. Eg. in Dibrompseudocumenol, durch HBr in Eg. in Pseudocumenoltribromid über. — *Oxyd*, $C_6\cdot O^1(CH_3)_2^{3,5}\cdot Br_2^{2,6}(:O\cdot CH_2)^4$. Aus dem Oxykörper in verd. Methylalkohol und NaOH oder Kochen des Oxykörpers in Bzl. mit Ag-Acetat; lange, feine, weiße Nadeln (aus verd. Essigsäure), F. 109—110,5°, ll. in Bzl., A., Eg., unl. in wss. Alkali. Addiert frisch destilliertes Acetylbromid bei gewöhnlicher Temperatur unter B. der *isomeren Acetylverbindung*, $C_6\cdot O^1(CH_3)_2^{3,5}\cdot Br_2^{2,6}(CH_2\cdot OC_2H_3O)^4\cdot Br^4$ (mit Acetylchlorid bei 100° entsteht eine analoge Verb.); feine, weiße Blättchen (aus Methylalkohol oder Lg.), F. 103°. Wird durch Zn-Staub u. Eg. nicht reduziert, sondern in die *Diacetylverbindung*, $C_6\cdot O^1(CH_3)_2^{3,5}\cdot Br_2^{2,6}(O\cdot C_2H_3O)^1(CH_2\cdot OC_2H_3O)^4$, feine, weiße Blättchen (aus PAe.), F. 95°, umgewandelt. — *Monomethyläther* des *Dibrom-p-oxypseudocumylen-o-glykols*, $C_6\cdot(OH)^1(CH_3)^3\cdot Br_2^{2,6}(CH_2\cdot OH)^4(CH_2\cdot OCH_3)^5$. B. aus dem Oxykörper und mäßig konz. methylalkoh. NaOH in methylalkoh. Lsg.; feine, warzenförmig angeordnete Nädelchen (aus Bzl.), F. 149°, l. in Alkali. Der analog dargestellte *Äthyläther* schm. bei 113—114°. — *Diacetat* des *Methyläthers*, $C_6\cdot(O\cdot C_2H_3O)^1(CH_3)^3\cdot Br_2^{2,6}\cdot(CH_2\cdot O\cdot C_2H_3O)^4(CH_2\cdot OCH_3)^5$. Derbe, schwach gelblich gefärbte Prismen (aus Methylalkohol), F. 107—108°. Das entsprechende *Diacetat* des *Äthyläthers*, schwach gelblich gefärbte Nadeln (aus PAe.), schm. bei 84—85°. — *Monoacetat* des *Methyläthers*, $C_6\cdot(OH)^1(CH_3)^3\cdot Br_2^{2,6}(CH_2\cdot O\cdot C_2H_3O)^4(CH_2\cdot OCH_3)^5$. Aus dem Chlorkörper, $C_6\cdot(OH)^1(CH_3)^3\cdot Br_2^{2,6}(CH_2Cl)^4(CH_2\cdot OCH_3)^5$ (s. später), und Na-Acetat in Eg.; feine, weiße Blättchen (aus Lg.), F. 110—111°. Acetanhydrid führt es in das Diacetat, F. 107—108°, HBr in das Tetrabromid, F. 151—152° (s. später), über.

Dibrom-p-oxypseudocumylen-o-bromid, $C_6\cdot(OH)^1(CH_3)^3\cdot Br_2^{2,6}(CH_2Br)_2^{4,5}$. Aus dem Methyläther, F. 149°, in Eg. und HBr ($^1/_2$ Stde.) bei Wasserbadtemperatur; derbe, kurze Nadeln (aus Eg.), F. 151—152°, unl. in wss. Alkali. *Acetylverbindung*. Glänzende, feine Nadeln (aus Lg.), F. 132—133°. — *Methyläther* des *Dibrom-p-oxypseudocumylen-o-bromhydrins*, $C_6\cdot(OH)^1(CH_3)^3\cdot Br_2^{2,6}(CH_2\cdot OCH_3)^4(CH_2Br)^5$. Entsteht aus dem Tetrabromid durch kurzes Kochen mit Methylalkohol; kurze Nadeln, F. 107 bis 108°. Wird durch Zn-Staub und Eisessig zu *Dibrom-p-oxypseudocumylmethyläther*, $C_6\cdot(OH)^1(CH_3)_2^{3,5}\cdot Br_2^{2,6}(CH_2\cdot OCH_3)^4$, reduziert. — *Dimethyläther* des *Dibrom-p-oxypseudocumylen-o-glykols*, $C_6\cdot(OH)^1(CH_3)^3\cdot Br_2^{2,6}(CH_2\cdot OCH_3)_2^{4,5}$. B. aus dem Tetrabromid, resp. dem Monomethyläther und Methylalkohol bei 130—140°, resp. 100°; derbe Prismen (aus verd. Methylalkohol), F. 79—80°.

Methyläther des *Dibrom-m-oxypseudocumylen-o-chlorhydrins*, $C_6\cdot(OH)^1(CH_3)^3\cdot Br_2^{2,6}(CH_2Cl)^4(CH_2\cdot OCH_3)^5$. Aus dem Methyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylen-o-glykols in Eg. und HCl-Gas; feine, weiße, glänzende Nadeln (aus Eg. oder Lg.), F., unscharf, 93—95,5°. Geht durch partielle Reduktion in den *Methyläther* des *Dibrom-m-oxypseudocumylalkohols*, $C_6\cdot(OH)^1(CH_3)_2^{2,4}\cdot Br_2^{3,6}(CH_2\cdot OCH_3)^5$, F. 106°, über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3454—65. 11/12. [28/11.] 1899. Heidelberg. Univ.-Lab.)

HELLE.

K. Auwers und **Th. Maafs**, *Über das Dibrom-m-oxypseudocumylbromid*. Die *Diacetylverbindung des Dibrom-m-oxypseudocumylalkohols*, $C_6\cdot(O\cdot C_2H_3O)^1(CH_3)_2^{2,4}Br_2^{3,6}(CH_2\cdot OC_2H_3O)^5$, F. 103—104°, geht, in h. Eg. gel. und mit HBr bei Wasserbadtemperatur behandelt, in das *Dibrom-m-oxypseudocumylbromid*, $C_6\cdot(OH)^1(CH_3)_2^{2,4}Br_2^{3,6}(CH_2Br)^5$, lange, seideglänzende Nadeln (aus Lg.), F. 128°, über, das durch Zn u. HCl in äth. Lsg. oder Zn-Staub u. Eg. zu Dibrompseudocumenol reduziert wird. *Acetylverbindung* des Tribromids, glänzende Nadeln (aus Eg.), F. 105—106°; geht durch HBr in h. Eg.-Lsg. wieder in das Tribromid über.

Dibrom-m-oxypseudocumylalkohol, $C_6 \cdot (OH)^1(CH_3)_2^{2,4}Br_2^{3,6}(CH_2OH)^5$. B. aus dem Tribromid und wsq. Aceton oder besser durch Verseifung des Diacetates, F. 103 bis 104° (s. o.); glänzende, weifse Nadeln (aus Bzl. oder Chlf.), F. 154°.

Die Äther dieses A.: *Methyläther*, $C_6 \cdot (OH)^1(CH_3)_2^{2,4}Br_2^{3,6}(CH_2OCH_3)^5$, F. 106°, Acetylverb. 80—81°; *Äthyläther*, glasglänzende Prismen (aus PAe.), F. 63—64°, entstehen durch Kochen des Tribromids mit Methyl-, resp. Äthylalkohol.

Die Reduktion der Diacetylverb. des Dibrom-m-oxypseudocumylalkohols, F. 103 bis 104° (s. o.), mit NaHg in essigs. Lsg. ergiebt die *Diacetylverbindung des m-Brom-m-oxypseudocumylalkohols*, $C_6H \cdot (O \cdot C_2H_3O)^1(CH_3)_2^{2,4}Br^3(CH_2 \cdot OC_2H_3O)^5$, farblose Prismen (aus PAe.), F. 65°; bei Anwendung von Zn-Staub u. Eg. entsteht dagegen die *Monoacetylverbindung des m-Brom-m-oxypseudocumylalkohols*, $C_6H \cdot (OH)^1(CH_3)_2^{2,4}Br^3(CH_2 \cdot OC_2H_3O)^5$, feine Nädelchen, F. 104°. Beide Acetylverbb. werden durch gelinde Digestion mit alkoh. Natron zum *m-Brom-m-oxypseudocumylalkohol*, $C_6H \cdot (OH)^1(CH_3)_2^{2,4}Br^3(CH_2OH)^5$, verseift; glänzende, weifse Blättchen (aus Bzl. oder verd. Methylalkohol), F. 164°. NaHg entzieht diesem in alkal. Lsg. Br, und es entsteht *m-Oxypseudocumylalkohol*, $C_6H_2 \cdot (OH)^1(CH_3)_2^{2,4}(CH_2OH)^5$, perlmutterglänzende Blättchen (aus Bzl. oder h. W.), F. 153°. Brom in Substanz erzeugt daraus Pseudocumenoltribromid, F. 128°, in essigs. Lsg. jedoch *o-Brom-m-oxypseudocumylbromid*, $C_6H \cdot (OH)^1(CH_3)_2^{2,4}Br^6(CH_2Br)^5$, lange, seideglänzende Nadeln (aus Lg.), F. 116°. Na-Acetat in essigsaurer Lsg. wandelt dieses Dibromid in die *Acetylverbindung des o-Brom-m-oxypseudocumylalkohols*, $C_6H \cdot (OH)^1(CH_3)_2^{2,4}Br^6(CH_2 \cdot OC_2H_3O)^5$, weifse Prismen (aus Lg.), F. 103°, um, die beim Kochen mit Acetanhydrid eine bei 57° schm. Diacetylverb. liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3466—75. 11/12. [28/11.] 1899. Heidelberg. Univ.-Lab.) HELLE.

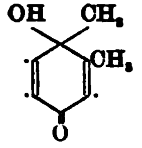
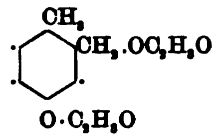
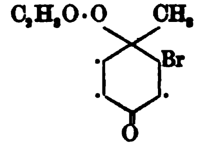
K. Auwers u. **J. Broicher**, *Zur Kenntnis der Oxydationsprodukte von Phenolen und Phenolbromiden.* I. Im Gegensatz zum Oxykörper aus Dibrompseudocumenol giebt derjenige des *Dibrommesitols*, $C_6 \cdot O^1(CH_3)_3^{2,4,6}Br_2^{3,5}(OH)^4$, bei Einw. von Acetanhydrid u. Na-Acetat nur die *Monoacetylverbindung*, $C_6 \cdot O^1(CH_3)_3^{2,4,6}Br_2^{3,5}(O \cdot C_2H_3O)^4$ (entsteht auch aus dem Oxykörper u. Acetylchlorid), Rhomboëder (aus Methylalkohol), F. 94—95°. Ebenso verhält sich der *Oxykörper des Tribrom-as.-m-xylenols*, $C_6 \cdot O^1 Br_3^{2,3,5}(CH_3)_2^{4,6}(OH)^4$, wohingegen das Oxydationsprod. des *Tribrom-as.-o-xylenols*, $C_6 \cdot O^1Br_3^{2,3,6}(CH_3)_2^{4,5}(OH)^4$, neben dem *Monoacetat*, $C_6 \cdot O^1Br_3^{2,3,6}(CH_3)_2^{4,5}(O \cdot C_2H_3O)^4$, derbe, glänzende Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 116—117°, auch die *Diacetylverbindung*, $C_6 \cdot (O \cdot C_2H_3O)^1Br_3^{2,3,6}(CH_3)^4(CH_2 \cdot OC_2H_3O)^5$, kleine Nadeln und Prismen (aus Lg.), F. 101—102°, liefert. Letztere wird durch HBr in h. essigs. Lsg. in *Tribrom-m-oxy-o-xylylbromid*, $C_6 \cdot (OH)^1Br_3^{2,3,6}(CH_3)^4(CH_2Br)^5$, derbe Prismen (aus Lg.), F. 138 bis 139°, übergeführt, dessen *Acetylverbindung* bei 110—111° schm. Durch kurzes Aufkochen mit Zn-Staub und Eg. wird dieses Bromid zum *Tribrom-as.-o-xylenol* reduziert; beim Erhitzen mit überschüss. Br entsteht dagegen das *Pentabromid des as.-o-Xylenols*, $C_6 \cdot (OH)^1Br_3^{2,3,6}(CH_2Br)_2^{4,5}$, F. 149°.

In dem Tetrabromid, $C_6 \cdot (OH)^1Br_3^{2,3,6}(CH_3)^4(CH_2Br)^5$, F. 138°, kann durch feuchtes Brom die Methylgruppe durch Br ersetzt werden, dadurch entsteht *Tetrabrom-m-oxybenzylbromid*, $C_6 \cdot (OH)^1Br_4^{2,3,4,6}(CH_2Br)^5$, seideglänzende Nadeln (aus Eg.), F. 136 bis 137°, das sich auch aus Tetrabrom-m-kresol und Br bei 120—130° bildet.

Aus diesen Verss. ergiebt sich, dafs Oxykörper der Formel I. durch Acetanhydrid u. Na-Acetat in Derivate von m-Phenolalkoholen II. umgewandelt werden, während Oxykörper ohne Methyl in m-Stellung zur Ketongruppe bei der gleichen Rk. nur Monoacetylverbb. III. liefern.

II. Beim Kochen des Mesitoltribromids mit konz. HNO_3 entsteht der *Oxykörper* $C_6 \cdot O^1(CH_3)_2^{2,6}Br_2^{3,5}(OH)^4(CH_2Br)^4$, Prismen (aus Eg.), F. 145—146°, dessen mittels Acetylchlorid dargestellte *Acetylverbindung* (glänzende Prismen aus Eg.) bei 126 bis

127° schm. In methylalkoh. Lsg. entsteht aus dem Oxykörper durch NaOH das *Oxyd* $C_6\cdot O^1(CH_3)_2^{2,6}Br_2^{3,5}(:O\cdot CH_2)^4$, derbe Nadeln (aus Eg.), F. 118—119°, das durch überschüssiges Alkali in nicht krystallisierende Verbb. umgewandelt wird. Durch Addition von Acetylbromid entsteht aus dem Oxyd die bekannte *Acetylverbindung* des *Dibrom-p-oxymesitylbromids*, $C_6\cdot(OC_2H_3O)^1(CH_3)_2^{2,6}Br_2^{3,5}(CH_2Br)^4$, F. 150°.

I.  II.  III. 

Im Gegensatze zum Mesitoltribromid liefert das *Pentabromid des as.-o-Xylenols*, $C_6\cdot(OH)^1Br_3^{2,3,6}(CH_2Br)_2^{4,5}$, sehr leicht den zugehörigen Oxykörper $C_6\cdot O^1Br_3^{2,3,6}(OH)^4(CH_2Br)_2^{4,5}$ beim Erhitzen selbst mit verd. HNO_3; glänzende, monokline Prismen (aus Eg.), F. 188—190°. Die mit Acetylchlorid gewonnene *Acetylverbindung*, derbe Prismen (aus Eg.), schm. bei 145—146°. Eine glatte Umwandlung des Oxykörpers in das zugehörige *Oxyd* konnte dagegen nicht erzielt werden.

Durch Kochen mit Acetanhydrid allein wird der Oxykörper in die *Diacetylverbindung des Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromhydrins*, $C_6\cdot(O\cdot C_2H_3O)^1Br_3^{2,3,6}(CH_2\cdot OC_2H_3O)^4(CH_2Br)^5$, F. 114—116°, umgewandelt, während bei Zusatz von Na-Acetat die *Triacetylverbindung*, $C_6\cdot(O\cdot C_2H_3O)^1Br_3^{2,3,6}(CH_2\cdot OC_2H_3O)_2^{4,5}$, F. 133—134°, entsteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3475—86. 11/12. [28/11.] 1899. Heidelberg. Univ.-Lab.)

HELLE.

K. Auwers, F. A. Traun und R. Welde, *Zur Kenntnis der Tribromderivate des Pseudocumenols und Mesitols.* Die Frage nach der Konst. der aus den alkaliunl. Phenolbromiden durch Einw. von Na-Acetat entstehenden Acetylverbb. (s. dazu LIEBIG's Ann. **301**. 241. ff.; C. **98**. II. 706. ff.) hat so weit entschieden werden können, dafs das von ZINCKE vorgeschlagene Schema (I), wie auch neuerdings von ihm selber geschehen (J. pr. Chem. [2] **59**. 228; C. **99**. I. 255), zu verwerfen ist. Körper dieser Konst. sind nach der Rk.-Folge:

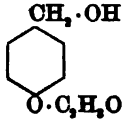
$$\cdot CH_2Br^1(OH)^4,\quad \cdot CH_2OCH_3(OH),\quad \cdot CH_2OCH_3(O\cdot C_2H_3O),\quad \cdot CH_2J(O\cdot C_2H_3O),\quad \cdot CH_2OH(O\cdot C_2H_3O)$$

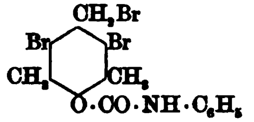
dargestellt worden und haben sich nicht nur in den FF., sondern auch in ihrem chemischen Verhalten als verschieden von den isomeren Monoacetaten aus Phenolbromiden und Na-Acetat erwiesen; die Unlöslichkeit dieser Substanzen mufs also auf dieselbe Ursache zurückgeführt werden, wie diejenige der analog konstituierten Bromide.

Im Laufe der Unterss. hat sich ergeben, dafs acylierte Äther der allgemeinen Form $\cdot CH_2\cdot OR^1(O\cdot C_2H_3O)^4$ und analog diesen auch alkylierte $\cdot CH_2OR^1(OR)^4$ durch Einleiten von HBr oder HJ in ihre konz. essigs. Lsgg. bei gewöhnlicher Temperatur ohne Abspaltung des am Phenol-OH haftenden Säurerestes in die Bromide, resp. Jodide übergeführt werden; HCl reagiert dagegen nur bei Ggw. von $ZnCl_2$, u. zwar unter Abspaltung der Acetylgruppe. Die Jodide lassen sich durch Behandlung mit feuchtem Ag_2O in wss. Aceton glatt in die Alkohole umwandeln; in wasserfreiem Lösungsmittel (Bzl.) entstehen Verbb. $(C_2H_3O\cdot O)C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4(O\cdot C_2H_3O)$.

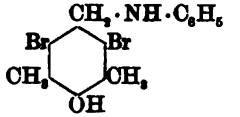
Der zweite Teil der Mitteilung betrifft Verss. über die Einw. von Phenylcyanat auf Phenolbromide und verwandte Körper. Dem aus Mesitoltribromid (u. auch dem alkaliunl. Monoacetat) und Phenylcyanat entstehenden Additionsprod. kommt die ihm anfangs zugeschriebene Formel II zu, das durch Reduktion daraus entstehende Prod. ist identisch mit dem Phenylurethan des Dibrommesitols. Durch Digestion mit Anilin und nachfolgendes Verseifen entsteht aus II *Dibrom-p-oxymesitylanilin* III,

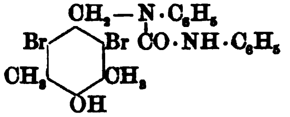
das mit Phenylcyanat kein Phenylurethan, sondern einen phenylierten Harnstoff IV liefert. Hieraus folgt, dafs Phenylcyanat leichter auf NH_2-Gruppen als auf Phenolhydroxyl reagiert, was am p-Amidophenol bestätigt wurde. Bei Auffassung der Phenolbromide als Oxydsalzen mufs angenommen werden, dafs Phenylcyanat zunächst HBr entziehend wirkt und sich dann als $Br \cdot CO \cdot NHC_6H_5$ anlagert.

I. 

II. 

Experimentaler Teil. Der *acetylierte Methyläther* des *Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_6(CH_3)_3Br_2(CH_2 \cdot OCH_3)O \cdot C_2H_3O$ — weifse Nadeln (aus Lg.), F. 114 bis 114,5° — wird bei Wasserbadtemperatur und Ggw. von $ZnCl_2$ durch HCl in essigs. Lsg. in das dem Bromid entsprechende Chlorid, F. 110°, übergeführt, das eine Acetylverb. $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2Cl)O \cdot C_2H_3O$ in weifsen Nadeln, F. 150—150,5° liefert. HBr wandelt ihn bei gewöhnlicher Temperatur in die Acetylverb. des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids, F. 161°, um; durch Reduktion mit Zn-Staub u. Eg. entsteht daraus die *Acetylverb.* des *Dibrom-p-oxypseudocumenols*, seideglänzende Blättchen

III. 

IV. 

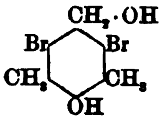
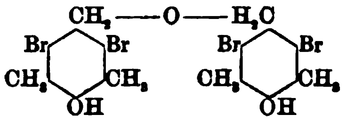
(aus verd. Essigss.), F. 80,5—81°. Durch Einw. von HJ auf den genannten Methyläther bei gewöhnlicher Temperatur erhält man das *acetylierte Jodid* $C_6(CH_3)_2Br_2 \cdot (CH_2J)O \cdot C_2H_3O$, weifse verfilzte Nädelchen (aus Eg.), F. 174—175°, das in Aceton gelöst durch Einw. von feuchtem Ag_2O die Monoacetylverb. des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols liefert (Auwers und Sheldon, Liebig's Ann. **301**. 278; C. **98**. II. 783), die im Gegensatze zu dem isomeren Acetat $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_3O)OH$, F. 114°, von kochenden AA. oder wss. Aceton nicht verändert wird. Beim Behandeln einer Lsg. in Bzl. mit Ag_2O entsteht die Diacetylverbindung des Äthers $[C_6(CH_3)_2Br_2(O \cdot C_2H_3O)CH_2]_2O$.

Der *Methyläther* des *Dibrom-p-oxymesitylalkohols*, B. aus dem Tribromid und Methylalkohol, diamantglänzende, monokline Krystalle (aus Methylalkohol), F. 142°, giebt eine bei 109—110° schm. Acetylverb., die sich in gleicher Weise wie das Pseudocumenolderivat in die *Acetylverbindung* des *Dibrom-p-oxymesityljodids*, $C_6(CH_3)_2Br_2 \cdot (CH_2J)OC_2H_3O$, seideglänzende Nadeln (aus Eg.), F. 176—177° überführen läfst; in wss.-acetonischer Lsg. setzt sie sich mit Ag_2O zur *Monoacetylverbindung* des *Dibrom-p-oxymesitylalkohols*, feine verfilzte Nädelchen (aus Lg.), F. 128°, um, aus der beim Verseifen Dibrom-p-oxymesitylalkohol resultiert.

Phenylurethan des *Dibrom-p-oxymesitylbromids*, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2Br)O \cdot CO \cdot NHC_6H_5$. B. aus Mesitoltribromid und Phenylcyanat in Bzl. bei 100° (8 Std.); schwach gelbes Krystallpulver (aus Xylol), F. rasch erhitzt 257° (Zers.). Giebt beim Behandeln mit Zn-Staub und Eg. das *Phenylurethan* des *Dibrommesitols* $C_6(CH_3)_3Br_2O \cdot CONHC_6H_5$, F. unscharf 213—216°. — *Phenylurethan* des *Dibrom-p-oxymesitylanilins*, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2 \cdot NHC_6H_5)O \cdot CONHC_6H_5$. B. aus 1 Mol. Urethan des Tribromids und 2 Mol. Anilin Xylol; feine, kurze Nädelchen (aus Xylol), F. unscharf 190—194°. Wird durch Digestion mit alkoh. KOH zum Dibrom-p-oxymesitylanilin verseift. — *p-Oxydiphenylharnstoff*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5$. Aus p-Amidophenol u. 1 Mol. Phenylcyanat in Bzl. bei 100° (2 Stdn); glänzende flache perlgraue Nadeln (aus verd.

A.) F. 216—217°. — *Phenylurethan* des *Dibrom-p-oxymesitylacetates*, $C_6(CH_3)_3Br_2(CH_2O\cdot C_2H_3O)O\cdot CO\cdot NHC_6H_5$. *B.* aus Dibrom-p-oxymesitylacetat und überschüss. Phenylcyanat in Bzl. bei 100° (10 Stdn.); feine kurze Nädelchen (aus Eg.) F. 163—164° (nicht scharf). — *Phenylurethan* des *Dibrom-p-oxy-pseudocumylbromids*, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2Br)O\cdot CO\cdot NHC_6H_5$. Darst. wie beim Mesitolderivat; die Umsetzung erfolgt sehr langsam. Weifses Pulver (aus Eg.), F. zwischen 225 u. 230°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3297—3309. 11/12. [15/11.] 1899. Heidelberg. Univ.-Lab.) HELLE.

K. Auwers u. **F. A. Traun**, *Über Dibrom-p-oxymesitylalkohol.* Die bei Einw. von wss. Aceton auf das Tribromid des Mesitols entstehende, gegen 190° schm. Verbb. (AUWERS, LIEBIG's Ann. **301**. 263; C. **98**. II. 711. — ALLENDORF, LIEBIG's Ann. **302**. 94; C. **98**. II. 1023) ist thatsächlich *Dibrom-p-oxymesitylalkohol I.*, denn sie ist identisch mit dem synthetisch aus 4,6-Dibrom-2-oxy-m(1,3)-xylol nach der Methode von LEDERER-MANASSE dargestellten Oxyalkohol. Der bei der Umsetzung des Tribromids gleichzeitig entstehende hoch schm. (F. 252°) Körper, der aus dem niedrig schm. durch Erhitzen erhalten wird, ist der dem Oxyalkohol zugehörige Ä. II.; die früher an sehr geringen Substanzmengen angeblich beobachtete Umwandlung rückwärts in den Phenolalkohol hat sich als irrig herausgestellt.

I.  II. 

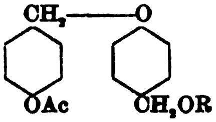
Synthese des Dibrom-p-oxymesitylalkohols. *4,6-Dibrom-m(1,3)-xylol.* Aus m-Xylol und Br unter Zusatz von J, F. 69°, Kp_{13}. 132°. Das durch Nitrieren daraus entstehende *Dibromnitro-m-xylol* geht beim Erhitzen mit Eisenfeile und Eg. in *4,6-Dibrom-2-amido-m-xylol* (*Dibrom-v-m-xylidin*) über, feine hellgelbe Nädelchen (aus verd. A.), F. 99—100°, das mit wss. SS. keine Salze bildet; die durch Diazotierung des Sulfates mit etwa der doppelten Menge $NaNO_2$ in ganz konz. Lsg. erhaltene Diazoverb. liefert beim Stehen mit W. *4,6-Dibrom-2-oxy-m-xylol* (*Dibrom-v-m-xylenol*), das durch die Acetylverb., F. 79—80°, gereinigt, aus Lg. in feinen, bei 132—133° schm. Nadeln krystallisiert. Formaldehyd wirkt darauf in schwach alkal. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur ein unter B. von *Dibrom-p-oxymesitylalkohol* vom F. 186°, der beim Erhitzen mit Acetanhydrid die bei 158° schm. Diacetylverb. $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2\cdot O\cdot C_2H_3O)O\cdot C_2H_3O$ liefert.

Tetrabrom-p-dioxydimesityläther II. Dibrom-p-oxymesitylalkohol wird zwei Stunden lang auf 160—170° erhitzt; das durch die Diacetylverb. gereinigte Rk-Prod. schm. bei 256° (Bräunung, Aufschäumen). Die beim Kochen mit Acetanhydrid entstehende Diacetylverb., F. 229°, ist identisch mit derjenigen, die aus der Acetylverb. des Dibrom-p-oxymesitylbromids, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2Br)O\cdot C_2H_3O$, erhalten wird. — *Dimethyläther*, $[C_6(CH_3)_2Br_2(OCH_3)CH_2]_2O$. Aus dem Äther, F. 256°, Jodmethyl und Na-Methylat; feine weifse Nädelchen (aus Lg., oder abs. A. + Bzl.), F. 205—206°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3309—17. 11/12. [15/11.] 1899. Heidelberg. Univ.-Lab.)
HELLE.

H. Cousin, *Darstellung des Tetrachlor- und Tetrabrom-o-chinons, ausgehend von den korrespondierenden Tetrahalogenderivaten des Guajakols und Veratrols.* Zur Darst. des *Tetrachlor-*, bezw. *Tetrabrom-o-chinons* aus dem Tetrachlor-, bezw. Tetrabromguajakol werden 10 g der letzteren mit 20 ccm Eg. verrieben und zur Mischung allmählich 10 ccm gewöhnlicher HNO_3 hinzugefügt. Die Oxydation erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Zusatz von W. zur Reaktionsm. wird die Abscheidung der Chinone befördert und letztere zur Reinigung aus Ä. oder Chlf. umkrystal-

lisiert. Das Tetrachlor-o-chinon verbindet sich sehr leicht mit Bzl. zu einer molekularen Verb. $C_6Cl_4O_2 + 3\,C_6H_6$, grofse, lebhaft rote Prismen, die an der Luft ihr Bzl. rasch verlieren. Die Oxydation des Tetrachlor-, bezw. Tetrabromveratrols zu Tetrachlor-, bezw. Tetrabrom-o-chinon erfolgt erst beim Verreiben von 10 g der fein gepulverten Veratrolderivate mit 20 ccm rauchender HNO_3. Die Ausbeute an Chinon ist im letzteren Falle nicht befriedigend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 967—68. [4/12. 1899*].) Düsterbehn.

K. Auwers, F. A. Traun und R. Welde. *Über substituierte Phenylbenzyläther.* Die durch Einw. äquimolekularer Mengen Na-Äthylat auf acetylierte Oxybenzylbromide oder ähnliche Verbb. der allgem. Form $C_6H_4(CH_2X)^1O\cdot C_2H_3O^4$ (X = Cl, Br, J) sich in der Wärme bildenden hoch schm. Substanzen (Auwers, Liebig's Ann. **301**. 260; C. **98**. II. 711) entstehen nicht durch einfache Abspaltung von HBr aus den Ausgangsmaterialien, sie sind vielmehr Prodd. einer komplizierten Rk. und stellen substituierte Phenylbenzyläther vom Typus:



(R = Alkyl, Ac = Säurerest)

vor. Die Umsetzung verläuft vermutlich so, dafs ein Teil der acylierten Bromide sein seitenständiges Br-Atom gegen einen Alkoholrest austauscht und gleichzeitig verseift wird; das entstandene Na-Salz reagiert dann mit unverändertem Oxybenzylbromid unter B. des Ä. Da nur die p-Substituenten in Betracht kommen, so ist der substituierte Benzolkern in der Formulierung einfach durch einen Punkt (•) angedeutet:

$$\begin{array}{c} O\cdot C_2H_3O \\ \bullet \\ CH_2Br \end{array} + 2NaOC_2H_5 = \begin{array}{c} O\cdot Na \\ \bullet \\ CH_2\cdot OC_2H_5 \end{array} + NaBr + C_2H_3O\cdot OC_2H_5.$$

$$\begin{array}{c} CH_2Br \\ \bullet \\ OC_2H_3O \end{array} + \begin{array}{c} ONa \\ \bullet \\ CH_2\cdot OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{cc} CH_2 & \!\!\!\!——O \\ \bullet & \bullet \\ O\cdot C_2H_3O & CH_2\cdot OC_2H_5 \end{array} + NaBr.$$

Je nach Verwendung von Na-Methylat, -Äthylat oder -Amylat entstehen, im Gegensatze zu einer früheren Angabe (Auwers und Allendorff, Liebig's Ann. **302**. 91; C. **98**. II. 1023), die sich als irrig erwiesen hat, verschiedene Verbb. Bestätigt wird diese Auffassung der Konstitution dadurch, dafs sich die Verbb. aus den Na-Salzen der Alkyläther der betreffenden Phenolalkohole durch Einw. der entsprechenden acylierten Oxybenzylbromide darstellen lassen.

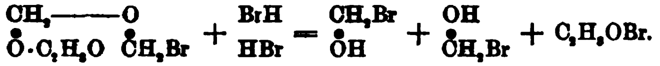
Auch die Umsetzungen dieser Körper sind mit der neuen Formulierung vereinbar; so findet beim Erwärmen mit alkoh. Alkali Spaltung und Verseifung gemäfs der Gleichung statt:

$$\begin{array}{cc} CH_2 & \!\!\!\!——O \\ \bullet & \bullet \\ O\cdot C_2H_3O & CH_2\cdot OC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{c} C_6H_5ONa \\ NaOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} CH_2\cdot OC_2H_5 \\ \bullet \\ OH \end{array} + \begin{array}{c} ONa \\ \bullet \\ CH_2O.C_2H_5 \end{array} + C_2H_3OOC_2H_5.$$

HBr ersetzt in den Äthern zunächst die Oxalkylgruppe durch Br; das gleiche thut HJ schon bei gewöhnlicher Temperatur:

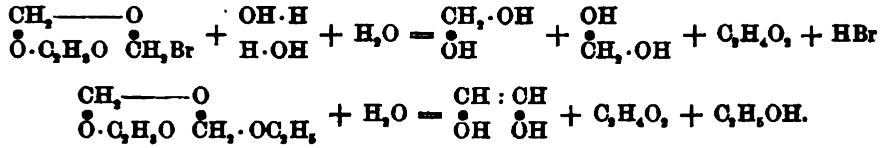
$$\begin{array}{cc} CH_2 & \!\!\!\!——O \\ \bullet & \bullet \\ O\cdot C_2H_3O & CH_2\cdot OC_2H_5 \end{array} + HBr = \begin{array}{cc} CH_2 & \!\!\!\!——O \\ \bullet & \bullet \\ O\cdot C_2H_3O & CH_2Br \end{array} + C_2H_5OH.$$

Bei längerer Einw. unter Erwärmen tritt Spaltung in einkernige Phenolbromide, bezw. -jodide ein:

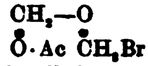


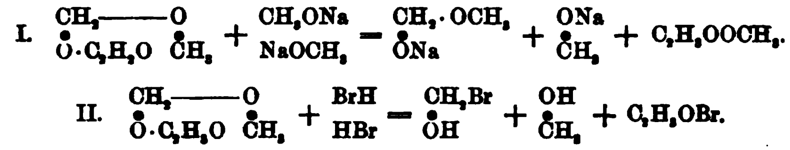
HCl wirkt erst bei höherer Temperatur unter sofortiger Bildung von Phenolchloriden ein.

Spaltung wird auch durch ein Gemisch von Eg. mit 10% konz. H_2SO_4 bewirkt; dabei entstehen entweder Phenolalkohole oder die sogen. „Stilbenderivate“:

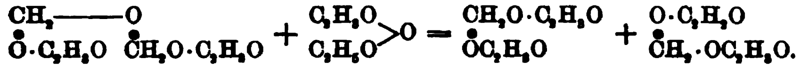


Konz. HNO_3 spaltet beim Erwärmen ebenfalls unter B. der aus den bromierten Phenolen entstehenden Nitroverbb.

Durch kurze Einw. von Zn-Staub und Eg. wird in den Äthern  das seitenständige Br-Atom ersetzt; die Reduktionsprodd. werden durch Alkalien u. SS. zu Gemischen verschiedener Verbb. aufgespalten:

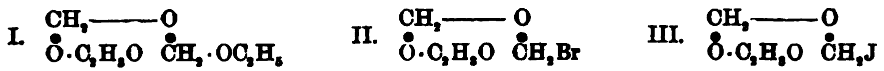


Beim Kochen mit Na-Acetat in Eg. oder Acetanhydrid wird in ihnen das Br durch den Essigsäurerest ersetzt; bei langandauernder Einw. spaltet indessen Acetanhydrid zu den Diacetylverbb. der einkernigen Phenole auf:



Die geringe Beständigkeit der Äther, namentlich gegen alkoh. KOH und Acetanhydrid, scheint auf der Anhäufung negativer Substituenten zu beruhen; ob neben ihrer Anzahl auch ihre Stellung von Einfluß ist, soll durch besondere Verss. festgestellt werden.

Experimenteller Teil. *Acetylierter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumyläthyläthers* (I.) aus acetyliertem Dibrom-p-oxypseudocumylbromid u. Na-Äthylat (Auwers u. Sheldon, Liebig's Ann. **301**. 272; C. **98**. II. 782), F. 175 bis 176°. Die entsprechende *Mesitol*verb. (Auwers u. Allendorff, Liebig's Ann. **302**. 90; C. **98**. II. 1023) schm. bei 217—218°. — *Acetylierter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids* (II.). B. aus dem Äthyläther I. in



Eg. und HBr bei 80° (1 Stde.); Nadeln (aus sd. Eg. oder Xylol), F. 219—221°. Bei längerer Einw., rasch in sd. Eg., bildet sich Pseudocumenoltribromid, F. 126°. Das entsprechende *Mesitol*derivat krystallisiert aus Xylol in Nadeln, F. 254—255°. — *Acetylierter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumyljodids* (III.). Aus dem Äthyläther in Eg. u. HJ (1 Stde.; bei Wasserbadtemper entsteht Dibrom-

p-oxypseudocumyljodid); Nadeln, F. 219—221° (Zers.); scheidet beim Umkrystallisieren aus Bzl. oder Xylol Jod ab. — *Acetylierter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylmethyläthers* (IV.). Darst. analog derjenigen des Äthyläthers; feine Nadeln (aus Eg.), F. 202—204°. Das *Mesitol*derivat, feine Nadeln (aus Eg.), schm. bei 220—221°. — *Acetylierter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylamyläthers* (V.). Aus Dibrom-p-oxypseudocumylbromid in Amylalkohol und Na-Amylatlsg.; feine Nadeln (aus Eg.), F. 146—147°. Die *Mesitol*verb., feine Nadeln (aus Eg. oder A.) schm. bei 163—164°. — *Isobutyrylierter Dibrom-p-*

IV. CH_2———O / $\overset{\bullet}{C}\cdot C_2H_3O$ $\overset{\bullet}{C}H_2\cdot OCH_3$

V. CH_2———O / $\overset{\bullet}{C}\cdot C_2H_3O$ $\overset{\bullet}{C}H_2\cdot OC_5H_{11}$

VI. CH_2———O / $\overset{\bullet}{C}\cdot C_4H_7O$ $\overset{\bullet}{C}H_2\cdot OC_2H_5$

oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumyläthyläthers (VI.). B. aus der Isobutyrylverb. des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids und Na-Äthylat; weifse, verfilzte Nadeln (aus A.), F. 147—148°. Als Nebenprod. entsteht die *Isobutyrylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumyläthyläthers* (VII.), Nadeln (aus verd. Methylalkohol), F. 74 bis 75°. Das dem zweikernigen Ä. entsprechende *Mesitol*derivat, seideglänzende Nadeln (aus Eg.), schm. bei 182—183°. — *Isobutyrylierter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids* (VIII.). Aus dem Äthyläther VII. in Eg. und HBr bei 50°; feine Nädelchen (aus Eg.), F. 192—193°. Die Darst. eines einheitlichen *Mesitol*derivates gelang nicht.

VII. $CH_2\cdot OC_2H_5$ / $\overset{\bullet}{C}\cdot C_4H_7O$

VIII. CH_2———O / $\overset{\bullet}{C}\cdot C_4H_7O$ $\overset{\bullet}{C}H_2Br$

IX. CH_2———O / $\overset{\bullet}{C}\cdot COC_6H_5$ $\overset{\bullet}{C}H_2\cdot OC_2H_5$

Benzoylierter Dibrom-p-oxymesityläther des Dibrom-p-oxymesityläthyläthers (IX.). B. aus der Benzoylverb. des Dibrom-p-oxymesitylbromids (glänzende Nadeln aus Eg. oder Lg., F. 160—161°) und der äquivalenten Menge Na-Äthylat; verfilzte, weifse Nadeln (aus Eg. oder Bzl.), F. 222—223°. — *Benzoylierter Dibrom-p-oxymesityläther des Dibrom-p-oxymesitylbromids* (X.). Aus dem Äthyläther IX. in sd. Eg. u. HBr weifse Nädelchen (aus Xylol), F. 234—235°. — *Acetylierter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrompseudocumenols* (XI.). Aus dem Äther II. in sd. Eg. u. Zn-Staub; weifse, verfilzte Nadeln (aus Eg.), F. 204—205°. Wird durch Na-Methylat in Dibrompseudocumenol und Dibrom-p-oxypseudocumylmethyläther, durch HBr in h. essigs. Lsg. in Dibrom- u. Tribrompseudocumenol gespalten. — *Acetylierter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des acetylierten Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols* (XII.). Aus

X. CH_2———O / $\overset{\bullet}{C}\cdot COC_6H_5$ $\overset{\bullet}{C}H_2Br$

XI. CH_2———O / $\overset{\bullet}{C}\cdot C_2H_3O$ $\overset{\bullet}{C}H_2$

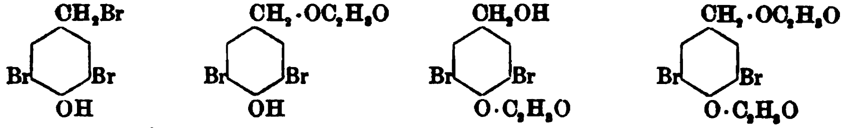
XII. CH_2———O / $\overset{\bullet}{C}\cdot C_2H_3O$ $\overset{\bullet}{C}H_2\cdot OC_2H_3O$

dem Äther II. durch Kochen mit Na-Acetat in Eg. oder Acetanhydrid; weifse Nadeln (aus Eg.), F. 204—205°. Daneben entsteht die Diacetylverb. des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols, $C_6(CH_3)_3Br_2(O\cdot C_2H_3O)CH_2\cdot OC_2H_3O$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3317—31. 11/12. [15/11.] 1899. Heidelberg. Univ.-Lab.) Hellé.

K. Auwers und **S. Daecke**, *Über die Einwirkung von Brom auf Oxybenzylalkohol.* Bei Einw. von Brom auf p-Oxybenzylalkohol (über die gleiche beim Saligenin s. Auwers und Büttner, Liebig's Ann. **302**. 131; C. **98**. II. 1092) bildet sich ein alkaliunl. Tribromid mit einem leicht beweglichen Br-Atom, das *m,m-Dibrom-p-oxybenzylbromid* (I). Die sich in ihrem chemischen Verhalten sonst eng an die schon untersuchten p-Phenolbromide anschliefsende Verb. weicht aber in einer typischen Rk. ab, sie giebt nämlich beim Behandeln mit Na-Acetat in essigsaurer Lsg. ein in

verd. NaOH l. Reaktionsprod., das von AA. und wss. Aceton in der Kälte nicht angegriffen wird und erst bei längerem Kochen in alkoh. Lsg. die Acetylgruppe austauscht. Die Verb. ist also das normale *Acetat* (II) des *Dibrom-p-oxybenzylalkohols*; ihr chemisches Verhalten wird offenbar durch die Natur und Stellung der anderen Kernsubstituenten beeinflufst. — *p-Oxybenzylalkohol.* Nach HUTCHINSON durch Reduktion von p-Oxybenzamid mit NaHg in schwach saurer Lsg. dargestellt; grofse farblose Prismen und derbe Nadeln (aus W.), F. 124,5—125,5° (HUTCHINSON 110°).

I. II. III. IV.

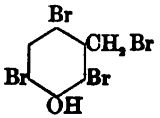


m,m-Dibrom-p-oxybenzylbromid (I). B. aus 1 Mol. p-Oxybenzylalkohol und 2 Mol. Br in Eg., anfänglich unter Kühlung, später Erwärmung bis zur Krystallausscheidung. Feine weifse Nadeln (aus Lg.), resp. derbe glänzende Prismen (aus Bzl.), F. 149—150°, sll. in k. Ä., wl. in k. Bzl., Lg. und Eg. Geht durch Reduktion in Dibrom-p-kresol über, F. 47—48°. — *Acetylverbindung*, $C_6H_2Br_2(CH_2Br)OC_2H_3O$. Aus dem Tribromid durch Kochen mit Acetanhydrid; keilförmige, wasserhelle Krystalle (aus Lg.), F. 76,5 bis 77,5°. — *m,m-Dibrom-p-oxybenzylalkohol.* Durch Einw. von wss. Aceton auf das Tribromid zu erhalten; derbe farblose Tafeln und glänzende Blättchen (aus Bzl.), F. 116—117°, ll. in k. A. und Ä., wl. in Bzl. und Chlf. Die Äther $C_6H_2Br_2(OH)CH_2OR$ — Methyläther glänzende flache Nadeln (aus Lg.), F. 71—72°; Äthyläther feine weifse Prismen (aus Lg.), F. 93,5—94,5° — entstehen durch Lösen in, resp. kurzes Erhitzen mit den betreffenden AA. *m,m-Dibrom-p-oxybenzylacetat* (II). Aus 1 Mol. Tribromid und $^3/_4$ Mol. Na-Acetat in Eg. beim Aufkochen entstehend; derbe weifse Prismen oder feine Nadeln (aus Lg.), F. 114,5—115,5°. Geht bei längerer Berührung mit verd. wss. Alkali in eine hochschm. amorphe, in organischen Lösungsmitteln unl. Substanz, F. ca. 240—250°, über. Beim Erwärmen mit AA. entstehen unter Abspaltung der Acetylgruppe die entsprechenden Äther. — Ein isomeres Acetat (III) wird aus Dibrom-p-oxybenzyljodid, in Aceton gel., und feuchtem Ag_2O bei gewöhnlicher Temperatur erhalten; zähes hellbraunes Öl, das ebenso wie die erste Acetylverb. (II) beim Kochen mit Acetanhydrid die *Diacetylverbindung* (IV), lange schiefe Prismen (aus Methylalkohol), F. 68—70°, liefert. Die gleiche Verb. bildet sich auch aus mol. Mengen der Acetylverb. des Dibrom-p-oxybenzylbromids und Ag-Acetat in Bzl. — *m,m-Dibrom-p-oxybenzyljodid*, $C_6H_2Br_2(OH)CH_2J$. B. beim Einleiten von HJ in eine auf 80° erwärmte — in der Kälte entsteht die Acetverb. des Jodids $C_6H_2Br_2(OC_2H_3O)CH_2J$, feine weifse Nadeln (aus Lg.), F. 94—95° — Lsg. des Diacetates IV in Eg.; schwach gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 148—149°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3373—81. 11/12. [28/11.] 1899. Heidelberg. Univ.-Lab.) HELLE.

Charles A. Kohn u. **William Trantom**, *Die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd.* (J. Chem. Soc. London **75**. 1155—62. Liverpool. Univ. College. — C. **99**. II. 1111.) POSNER.

K. Auwers u. **W. Richter**, *Über die Einwirkung von Brom auf m-Oxybenzylalkohol.* m-Oxybenzylalkohol wird durch Brom in Eg. in das den Charakter eines echten Phenols besitzende, alkalilösl. *Tribrom-m-oxybenzylbromid* übergeführt, das durch wss. Alkali erst nach längerer Zeit in eine amorphe, hochschm. M. umgewandelt wird; das Br-Atom der Seitenkette reagiert bei Umsetzungen langsam und nur beim Erwärmen.

Tribrom-m-oxybenzylbromid (s. nebenstehende Formel). B. aus 1 Mol. m-Oxybenzylalkohol und 3 Mol. Br in Eg. beim Erwärmen; seideglänzende, feine Nadeln (aus Eg.), F. 149°, ll. in organischen Lösungsmitteln außer Lg. Löst sich unzers. in Alkalien und geht durch Reduktion in Tribrom-m-kresol, F. 84°, über. — *Acetylverbindung*, $C_6HBr_3(O\cdot C_2H_3O)CH_2Br$. Kleine, glänzende Nädelchen (aus Eisessig), F. 104°.



Tribrom-m-oxybenzylalkohol, $C_6HBr_3(OH)CH_2\cdot OH$. Aus dem Acetat (s. später) durch Verseifen; feine Nädelchen (aus Bzl.). F. 130°; wird beim Erwärmen mit AA. auf 160—170° ätherifiziert. — *Acetat*, $C_6HBr_3(OH)CH_2\cdot OC_2H_3O$. Aus dem Tribromid und Na-Acetat in Eg. beim Kochen; feine Nädelchen (aus verd. Essigs.), F. 133°. Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in das *Diacetat*, kleine Prismen (aus Ä. + PAe.), F. 83—84°, über.

Durch Einleiten von HCl, resp. HJ in heiße, essigsaure Lsgg. des Tribromids entstehen *Tribrom-m-oxybenzylchlorid*, $C_6HBr_3(OH)CH_2Cl$, feine Nädelchen (aus verd. Essigs.), F. 133°, resp. *Tribrom-m-oxybenzyljodid*, $C_6HBr_3(OH)CH_2J$ (auch aus dem Tribromid und KJ in konz. alkoh.-wss. Lsg. darstellbar), seideglänzende, federförmig verwachsene Nadeln (aus verd. Methylalkohol), F. 146°, die sich ähnlich dem Bromid wie normale Phenole verhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3381—84. 11/12. [28/11.] 1899. Heidelberg. Univ.-Lab.) HELLE.

O. Wallach, *Zur Geschichte des Methylcyklohexanons*. Den Darlegungen von KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2564; C. **99**. II. 945.) gegenüber, empfiehlt Vf. die früher (LIEBIG's Ann. **289**. 338; C. **96**. I. 492) von ihm ausführlich beschriebene zweite Methode zur Darst. von Methylcyklohexanon (Spaltung von Pulegon durch Erhitzen mit W. im Autoklaven), da bei Einw. von. S. das Methylhexanon sehr zur Selbstkondensation neigt. Das *Oxim des dicyklischen Ketons*, $C_{14}H_{22}O$, welches bei der Selbstkondensation von Methylhexanon entsteht (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1596; C. **96**. II. 246) hat nicht F. 120°, wie l. c. angegeben, sondern F. 152° (vgl. Inaug. Dissert. von DORRANCE, Göttingen 1897). Das beim Schütteln von Methylhexanon mit konz. wss. HCl erhaltene Chlorhydrat, $C_{14}H_{22}O\cdot HCl$, ensteht so glatt, daß diese Rk. zur Identifizierung von Methylhexanon dienen kann. — Das Methylhexanon hat entgegen den Angaben von TIEMANN und SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 22; C. **97**. I. 414) Kp. 169°. —

Die von KLAGES (l. c.) unternommene Feststellung der Konstitution des Methylhexanons war bereits vor dieser Arb. im Lab. des Vf.'s erledigt worden. Die Konstitution des Methylhexanons ergiebt sich aus der B. von *β-Methyladipinsäure* (vgl. LIEBIG's Ann. **289**. 345; C. **96**. I. 492) bei der Oxydation desselben. Gemeinsam mit **Stockhart** (vergl. dessen Inaug. Dissert. Göttingen 1896) hat Vf. die Identität des bei der Oxydation von Methylhexanon entstehenden S. mit β-Methyladipins. noch durch Überführung des Ca-Salzes derselben in β-Methylcyklopentanon, Kp. 141—143°, (die Dibenzylidenverb. schm. bis 149—150°), sowie durch Darst. des Anilids der S. sicher festgestellt. Die Überführung des Methylcyklohexanons in ein Bromkresol ist ein weiterer Beweis für die Konstitution des Ketons (vgl. STOCKHARDT l. c.). Bei Einw. von 1 Mol. Br auf 1 Mol. Methylhexanon entsteht die *Verbindung* $C_{14}H_{21}BrO$, bei Einw. von 3 Mol. Br eine *Verbindung* $C_7H_9Br_3O$, welches mit NaOH behandelt Bromkresol, C_7H_7BrO, giebt. — Die Einw. von Br auf Methylhexanon (in Eg.-Lsg. u. Chlf.-Lsg.) verläuft nicht so einfach, wie es nach den Ausführungen von KLAGES erscheinen könnte. Denn neben den Bromsubstitutionsprodd. entstehen auch Kondensationsprodd., z. B. die Verb. $C_{14}H_{22}O\cdot HBr$ und in der Seitenkette substituierte Verbb. — Die Einw. von PCl_5 auf Methylhexanon hat Vf. ge-

meinsam mit **P. Rössler** studiert und wurden dieselben Resultate wie von Klages (l. c.) erhalten. Diese Verss. wurden bisher nicht beschrieben, weil sie in einer zusammenhängenden Arb. dargelegt werden sollten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 3338—41. 11/12. [21/11.] 1899. Göttingen. Univ. Lab.) Hesse.

L. Bouveault, *Synthese von Cyklopentanderivaten mittels Adipinsäureäthylester.* Da die Camphers. als ein Cyklopentanderivat betrachtet wird, hat Vf. einige einfache Glieder dieser Reihe synthetisch dargestellt. Der *Cyklopentanonsäureäthylester*, $C_8H_{12}O_3$ (I), läfst sich mit quantitativer Ausbeute in folgender Weise gewinnen. Eine Lsg. von Adipinsäureäthylester in der gleichen Menge Toluol wird mit 1. Mol. Na 4 Stunden lang auf 120—140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprod. mit überschüssiger 10%iger Essigs. versetzt, wobei sich eine Ölschicht bestehend aus Toluol, wenig Adipinsäureester u. Cyklopentanoncarbonsäureäthylester abscheidet. Letzterer wird durch Schütteln mit 15%iger KOH und Ansäuern von dem Adipinsäureester getrennt. Der Cyklopentanoncarbonsäureäthylester, $C_8H_{12}O_3$, ist ein farbloses Öl, Kp_{22}. 113°, D°. 1,0976. Die sauren Eigenschaften dieses Esters sind ausgesprochener, als die des Acetessigesters. Das K- u. Na-Salz krystallisiert sehr leicht. — Cu-Salz, grüne Nadeln, F. 183°, ll. in Chlf. mit grüner Farbe. — Beim Kochen mit alkoh. KOH wird der Ester zu adipinsaurem Kalium verseift. — Das Phenylhydrazon der Ketons. ist ölig. — Das *Semicarbazon des Cyklopentanoncarbonsäureäthylesters*, $C_9H_{15}N_3O_3$, krystallisiert in weifsen Nadeln, F. 143°.

I.	II.	III.
$CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$	$CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2C_2H_5)$	$CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot CH_3$
CH_2——CH_2	CH_2——CH_2	CH_2——CH_2

Läfst man CH_3J auf das Na-Salz des Cyklopentanonsäureäthylesters einwirken, so entsteht der *Methylcyklopentanonsäureäthylester* (II), ein farbloses Öl, Kp_{22}. 108°, D°. 1,0529. — *Semicarbazon des Methylcyklopentanonsäureäthylesters*, $C_{10}H_{17}N_3O_3$, weifse Krystalle, F. 153°, l. in verd. A., wl. in sd. W. Durch sd. konz. HCl wird der Methylcyklopentanonsäureäthylester in CO_2, A. u. *α-Methylcyklopentanon* (III.) gespalten, farblose Fl., Kp. 139°, riecht nach Benzaldehyd. — *α-Methylcyklopentanonoxim*, Kp_{22}. 103°. — *Benzoylverbindung des α-Methylcyklopentanonoxims*, $C_{13}H_{15}NO_2$, weifse Krystalle, F. 63°,5. — *α-Methylcyklopentanonsemicarbazon*, weifse Krystalle, F. 184°, wl. in Ä. — Beim Verseifen des α-Methylcyklopentanonsäureäthylesters mit alkoh. KOH entsteht α-Methyladipinsäure. Man kann also auf diesem Wege die Adipins. in ihre Homologen verwandeln. — Bei der unvollständigen Verseifung des Methylcyklopentanonsäureäthylesters entsteht der Ester $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3]. **21.** 1019—23. 5/12. 1899.) Hesse.

H. Labbé, *Über die natürliche Umwandlung des Citronellals in eine cyklische Verbindung.* Reines, rektifiziertes Citronellal verändert sich beim längeren Stehen. Nach 2 Monaten ist der charakteristische Geruch desselben vollständig verschwunden und das Prod. riecht nach Pfefferminz. Vf. konnte durch Entfernen des unveränderten Citronellals mittels Disulfit, Oxydieren des fraktionierten Prod. mit Chromsäuremischung und Charakterisieren des Oxydationsprod. als Isopulegon nachweisen, dafs in dem durch Stehen veränderten Citronellal sich *Isopulegol* befindet, welches nach Tiemann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 913; C. **96.** I. 1069) das Umwandlungsprod. des Citronellals ist. Im Citronellöl konnte Isopulegol nicht nachgewiesen werden. Das Citronellal scheint daher, wenn es mit KW-stoffe und Terpenalkoholen vermischt ist, relativ beständig zu sein, während es im reinen Zustande schnell in die isomere, cyklische Verb. umgewandelt wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21** 1023—25. 5/12. 1899.) Hesse.

H. Labbé, *Über die Bildung von Bariumdisulfitverbindungen des Citrals und Citronellals.* Veranlaſst durch die Darlegungen von TIEMANN (Ber. Dtsch. chem Ges. **32**. 812; C. **99**. I. 1038) hat Vf. festgestellt, in welchen Mengenverhältnissen die Fällung der Lsgg. von Citral- und Citronellalnatriumdisulfitverbb. durch $BaCl_2$ stattfindet. Aus den mitgeteilten Verss. ergiebt es sich, daſs die Fällung der Bariumdisulfitverb. des *Citronellals* sofort und mit einer Ausbeute von 80—86% der Theorie erfolgt. Bei Zusatz von $BaCl_2$ zur Lsg. der Natriumdisulfitverb. des *Citrals* werden in den ersten 5 Minuten nur 17—18% bei längerem Stehen niemals mehr als 27—28% der theoretischen Menge gefällt. Diese Resultate werden aber nur unter der Voraussetzung, daſs die Aldehyde rein sind, erhalten. Bei Anwendung von Lemongrasöl werden nur zwischen 8% und 13% des Citrals gefällt. Das aus dem Nd. regenerierte Citral ist aber nicht rein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1026—27. 5/12. 1899.) HESSE.

James E. Marsh, *Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Fenchon.* (J. Chem. Soc. London **75**. 1058—60. Oxford. University Museum. — C. **99**. II. 1120.) POSNER.

C. Harries und **Georg. Roeder**, *Über Pulegon und Isopulegon.* Die Vff. haben die beiden isomeren Ketone (vgl. TIEMANN u. SCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 22; C. **97**. I. 414) einer vergleichenden Unters. unterworfen. Ein Teil der Resultate wurde bereits früher (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1809; C. **98**. II. 341) mitgeteilt. Die beiden Ketone unterscheiden sich dadurch, daſs Pulegon mit Hydroxylamin das Pulegonhydroxylamin (vergl. BECKMANN und PLEISSNER, LIEBIG's Ann. **262**. 1), Isopulegon aber Isopulegonoxim liefert. Bei der Einwirkung von Aluminiumamalgam wird Pulegon zu dimolekularen Prodd. reduziert, während Isopulegon unverändert bleibt. Während Isopulegon leicht in Pulegon verwandelt werden kann, gelang bisher die umgekehrte Rk. nicht. Vff. erreichten diese Umlagerung durch Behandeln von Hydrobrompulegon mit basischem Bleinitrat. Es entstand hierbei ein Keton, welches mit dem synthetischen Pulegon in vieler Beziehung identisch war. Als aber Derivate des neuen Ketons (Oxim und Semicarbazon) dargestellt wurden, zeigte sich, daſs diese andere Eigenschaften hatten, als die entsprechenden Derivate des von TIEMANN und SCHMIDT aus Citronellal gewonnenen Isopulegons. Diese anscheinenden Widersprüche klärten sich in folgender Weise auf: Das nach dem Verf. von TIEMANN und SCHMIDT (l. c.) dargestellte Isopulegon ist ein Gemenge von zwei stereoisomeren Ketonen in wechselnden Verhältnissen. Das Semicarbazon des Isopulegons aus Citronellal läſst sich durch Behandlung mit wasserhaltigem Ä. in zwei Semicarbazone, F. 173—174° und F. 183°, trennen. Ersteres ist identisch mit dem Semicarbazon, welches Vff. aus ihrem Keton darstellten. Ersterem Semicarbazon entspricht ein Oxim F. 121°, und letzterem ein Oxim F. 143°. Vff. nennen zur Unterscheidung das aus Pulegonhydrobromid darstellbare Keton: α-Isopulegon; die andere Modifikation, welche hauptsächlich bei der Umwandlung des Citronellals entsteht, wird β-Isopulegon genannt.

Für das Isopulegon nehmen Vff. eine neue Formel an (s. unten Formel IV.). Dieselbe erklärt alle bisherigen Rkk. des Isopulegons in zwangloser Weise. Durch die Unterss. der Vff. wurde aber insbesondere festgestellt, daſs bei ungesättigten Ketonen unter Einwirkung von alkalischen Reagenzien die doppelte Bindung von der β-γ-Stellung in die beständigere α-β-Stellung umgelagert werden kann [vergl. das Verhalten der ungesättigten SS. und die THIELE'sche Theorie über die Natur der doppelten Bindung (LIEBIG's Ann. **306**. 87; C. **99**. II. 38)]. Das von WALLACH (LIEBIG's Ann. **300**. 267; C. **98**. II. 204) gewonnene Metaisopulegon zeigt ein dem β-Isopulegon ähnliches Verhalten, wodurch es wahrscheinlich wird, daſs die Annahme WALLACH's über die Natur der Doppelbindung des Metaisopulegons richtig ist. Die B. von zwei Semicarbazonen deutet darauf hin, daſs das Metaisopulegon gleichfalls

aus zwei stereoisomeren Semicarbazonen besteht. — Für das Citronellal könnte man der Formel des Isopulegons entsprechend, die Formel:

$$CH_3\cdot \underset{\overset{\|}{CH_2}}{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$$

annehmen. Auf diesen Punkt werden Vff. noch zurückkommen.

Experimenteller Teil. Das *Pulegonhydroxylamin* (Formel I.) kann nach dem Verf. von BECKMANN und PLEISSNER in besserer Ausbeute gewonnen werden, wenn man nach dem Verdampfen des Ä. und A. den Destillationsrückstand mit Wasserdampf von flüchtigen Verunreinigungen befreit und den Rückstand abkühlt. F. 157—158° (unter Zers.). F. schwankt sehr je nach der Art des Erhitzens. — Pulegonhydroxylaminoxalat, $C_{22}H_{40}N_2O_8$, prismatische Nadeln, F. 151—152°. — Wird Pulegonhydroxylamin mit H_2SO_4 und Kaliumdichromat kalt oxydiert, so entsteht *8-Nitrosomenthon* (II.), F. 96°, sll. in A., Ä., PAe., Bzl., l. in Methylalkohol. Bei

$$\text{I. } CH_3\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2-CO\end{smallmatrix}>CH\cdot \underset{NH\cdot OH}{C}(CH_3)_2 \qquad \text{II. } CH_3\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2-CO\end{smallmatrix}>CH\cdot \underset{NO}{C}(CH_3)_2$$

der Oxydation des Pulegonhydroxylamins mit stärkeren Oxydationsmitteln (HNO_3) wird *8-Nitromenthon* (III.) erhalten, weiße Nadeln, F. 80°, sll. in A., Bzl., Methylalkohol, Essigester. — Mit salpetriger S. giebt das Pulegonhydroxylamin das *Nitrosamin des Pulegonhydroxylamins*, welches sich sehr leicht zers. — Bei Einw. von HJ (vgl. BECKMANN und PLEISSNER) entsteht aus Pulegonhydroxylamin das *8-Aminomenthon*. Wird Pulegon mit Aluminiumamalgam reduziert, so entsteht *Bispulegon*, $C_{20}H_{34}O_2$, F. 118—119°, Kp_{13}. 230—232°, unl. in W., wl. in A., ll. in Ä., Bzl., Eg.

Synthese des Isopulegons aus Pulegonhydrobromid. Behandelt man Hydrobrompulegon mit Bleihydroxyd 20 Stdn. auf dem Wasserbade, so wird Methylcyklohexanon erhalten. Erhitzt man aber 250 g Hydrobrompulegon mit 500 ccm Methylalkohol u. 300 g basischem Bleinitrat (dargestellt durch Behandeln einer Lsg. von 500 g Bleinitrat in 2 l W. von 40—50° mit 150 ccm konz. NH_3) $^1/_2$ Stde. unter Umschütteln auf dem Wasserbade, so wird nach der Gleichung:

$$2(C_{10}H_{17}BrO) + 2Pb(OH)NO_3 = 2C_{10}H_{16}O + PbBr_2 + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

ein Gemenge von 70% α-Isopulegon und 30% regeneriertem Pulegon gewonnen. Das rohe Gemisch wird durch Ausäthern des abgekühlten Reaktionsprod., Entfernen des Ä. u. Dest. mit Wasserdampf gewonnen. Aus dem Gemenge der beiden Ketone wird das Pulegon dadurch entfernt, daſs man das Gemisch in äther. Lsg. mehrmals mit Aluminiumamalgam behandelt. Hierbei wird das Pulegon in hochsiedende, bimolekulare Prodd. verwandelt, während das Isopulegon unverändert bleibt und durch Wasserdampfdest. entfernt werden kann. Nach zweimaliger Behandlung ist das Gemisch pulegonfrei. Dieses wird daran erkannt, daſs bei Einw. von 1 ccm Isoamylnitrit und HCl auf 2 ccm Isopulegon und 2 ccm PAe. keine Blaufärbung eintritt. Pulegon bewirkt bekanntlich (vgl. v. BAEYER und HENRICH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 652; C. **95**. I. 923) eine Blaufärbung der Lsg. Diese Rk. ist so empfindlich, daſs mittels derselben noch 1% Pulegon im Isopulegon nachgewiesen werden kann.

$$\text{III. } CH_3\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>CH\cdot \underset{NO_2}{C}(CH_3)_2 \qquad \text{IV. } \begin{smallmatrix}CH_3\\H\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C\begin{smallmatrix}=CH_2\\-CH_3\end{smallmatrix}$$

Das so vom Pulegon befreite α-Isopulegon kann durch Überführen in das Oxim u. Zerlegen desselben mit 20%ig. H_2SO_4 gereinigt werden. Reines *α-Isopulegon* (IV.) hat Kp_{12}. 98—100°, $D^{18,5}$. 0,9192, $[\alpha]_D = -7° 8'$. — *α-Isopulegonoxim*, $C_{10}H_{17}NO$,

weiſse Prismen, F. 120—121°, swl. in k. verd. SS. und Alkalien. — *α-Isopulegonsemicarbazon*, $C_{11}H_{19}N_3O$, Nadeln, F. 173—174°, swl. in A., Ä., PAe. — Bei 24-stündigem Stehen von α-Isopulegon in alkoh. Lsg. mit Barytwasser wird es quantitativ in Pulegon verwandelt.

β-Isopulegon entsteht aus Citronellal nach der Methode von TIEMANN u. SCHMIDT (l. c.). — *β-Isopulegonsemicarbazon*, $C_{11}H_{19}N_3O$, hat F. 183°. — *β-Isopulegonoxim*, $C_{10}H_{17}NO$, F. 143°, schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — Die Eigenschaften des aus Citronellal dargestellten Isopulegons müssen revidiert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3357—73. 11/12. [16/11.] [27/2.*] 1899. Berlin. Univ.-Lab. I.) HESSE.

L. Bouveault, *Über die Konstitutionsformel des Camphers*. Vf. bespricht mehrere Konstitutionsformeln, welche in den letzten Jahren für den Campher u. die Camphersäure aufgestellt worden sind. Insbesondere die verschiedenen vom Vf. selbst angenommenen Formeln, sowie die letzten Arbeiten von PERKIN (J. Chem. Soc. London **75**. 909; C. **99**. II. 834) werden behandelt. Wie letzterer Forscher hat auch der Vf. Verss. angestellt, um die Camphers., bezw. Derivate derselben synthetisch darzustellen. Der Isoamylacetessigsäureäthylester müſste z. B. durch Abspalten von W. in Isolauronolsäureäthylester übergeführt werden können. Die verschiedenen vom Vf. nach dieser Richtung hin angestellten Verss. waren aber ohne Erfolg. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1013—19. 5/12. 1899.) HESSE.

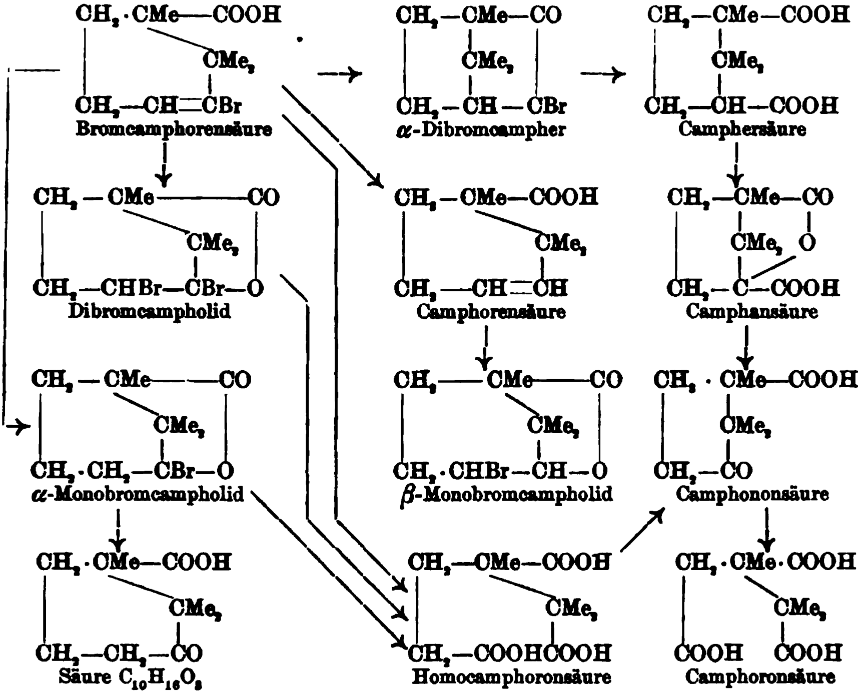
William Jackson Pope, *Die Anwendung stark optisch aktiver Säuren zur Spaltung äuſserlich kompensierter basischer Substanzen. Spaltung des racemischen Campheroxims*. (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. siehe **99**. II. 1123.) *d-Campheroxim-d-camphersulfonat*, $C_{10}H_{16}NOH \cdot C_{10}H_{15}OSO_3H + H_2O$. Lange, farblose Nadeln aus Ä., sll. in A., Bzl., Eg., Chlf. Orthorhombische, sphenoidal hemiedrische Tafeln aus Essigester, F. 91—92°. *l-Campheroxim-d-camphersulfonat*. Leichter l. als das d-Salz und diesem krystallographisch ähnlich. (J. Chem. Soc. London **75**. 1105—9. Dezember 1899. New-Cross. GOLDSMITH's Institute.) POSNER.

William Jackson Pope u. **Alfred William Harvey**, *Homogenität von d-l-α-Phenäthylamin-d-camphersulfonat*. (J. Chem. Soc. London **75**. 1110—1111. New-Cross. GOLDSMITH's Institute. — C. **99**. II. 1123.) POSNER.

Martin Onslow Forster, *Einfluſs einer ungesättigten Bindung auf die optische Aktivität gewisser Derivate des Bornylamins*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. **99**. II. 1120.) *Benzyliden-d-bornylamin*, $C_{10}H_{17} \cdot N{=}CHC_6H_5$. 25 g Bornylamin werden mit 17 g Benzaldehyd erwärmt. Lange Nadeln aus A., F. 58—59°. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. (0,5013 g in 25 ccm) +27,4°, in A. (0,5127 g in 25 ccm) +62,6°. Chloroplatinat, $(C_{17}H_{23}N)_2H_2PtCl_6$. Sechsseitige Platten aus alkoh. Lsg., Zers. bei 245°. Jodmethylat, $C_{17}H_{23}NCH_3J$. Durch zweistündiges Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 120—150°. Hellgelbe Platten, F. 215°. *o-Nitrobenzylidenbornylamin*, $C_{10}H_{17}N{=}CH \cdot C_6H_4NO_2$. Farblose Platten aus A., F. 71°. $[\alpha]_D^{23}$ in Bzl. (0,5010 g in 25 ccm) +41,6°, in A. (0,5080 g in 25 ccm) +8,6°. *p-Nitrobenzylidenbornylamin*, $C_{10}H_{17}N{=}CH \cdot C_6H_4NO_2$. Gelbe Krystalle aus PAe., F. 75°. $[\alpha]_D^{15}$ in Bzl. (0,4069 g in 25 ccm) +23,0°, in A. (0,4487 g in 25 ccm) +51,5° (t = 23°). *o-Hydroxybenzylidenbornylamin*, $C_{10}H_{17}N{=}CH \cdot C_6H_4OH$. Aus 4 Tln. Bornylamin und 3 Tln. Salicylaldehyd. Gelbe Prismen aus PAe., F. 62°, ll. in A. $[\alpha]_D^{22}$ in A. (0,4877 g in 25 ccm) +112,3°. *p-Hydroxybenzylidenbornylamin*, $C_{10}H_{17}N{=}CH \cdot C_6H_4OH$. Durchsichtige Platten aus Essigester, F. 162°. $[\alpha]_D^{16}$ in A. (0,5054 g in 25 ccm) +107,1°. (J. Chem. Soc. London **75**. 1149—55. London. Royal College of Science.) POSNER.

Arthur Lapworth, *Einwirkung hydrolytischer Agenzien auf α-Dibromcampher und die Konstitution der Bromcamphorensäure*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem.

Soc. a. **99**. II. 1120.) Nach den bisherigen Erfahrungen entsprechen folgende Formeln den bekannten Thatsachen am besten.



(J. Chem. Soc. London **75**. 1134—41. Chem. Departement. School of Pharmacy.) Posner.

Martin Onslow Forster, *Campheroxim. III. Teil. Verhalten des Campheroxims gegen Kaliumhypobromit.* (J. Chem. Soc. London **75**. 1141—49. London. Royal College of Science. — C. **99**. II. 1119.) Posner.

G. Blanc, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid.* Bei der Darst. der Isolauronols. (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1191; C. **97**. I. 101) entsteht als Nebenprod. ein Gemenge von SS. der Formel $C_9H_{14}O_2$ und $C_9H_{16}O_2$. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ werden erstere zerstört und letztere in reiner Form gewonnen. Durch Dest. des Oxydationsprod. mit Wasserdampf wird eine krystallinische *Säure*, $C_9H_{16}O_2$, F. 76—77°, erhalten. — *Säureamid*, $C_8H_{15}CONH_2$, krystallisiert in feinen Nadeln, F. 190°. — Der gebromte Ester dieser S. hat Kp_{25}. 130—132° und wird bei Einw. von alkoh. KOH in eine von der Isolauronols. verschiedene *Säure*, $C_9H_{14}O_2$, F. 108°, verwandelt. — Das aus dieser S. entstehende *Säureamid*, $C_8H_{13}CONH_2$, hat F. 163°. — Neben dieser krystallinischen S. $C_9H_{16}O_2$ wird noch eine ölige S. mit Wasserdampf aus dem Oxydationsprod. abgetrieben, deren Amid gleichfalls flüssig ist. — Als neutrales Nebenprod. wird bei der Darst. der Isolauronols. ein *Lakton*, $C_9H_{14}O_2$, Kp_{30}. 125—130°, gewonnen. — Vf. hat die weitere Unters. dieses Laktons mit Rücksicht auf die Bearbeitung desselben von anderer Seite aufgegeben. Die obigen SS. und das Lakton entstehen infolge einer Umlagerung des Mol. des Camphersäureanhydrids. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1019—20. [11/12.* 1899.].) Hesse.

Louis Henry, *In bezug auf das Anisnitril* weist Vf. darauf hin, daſs die von REINDERS und RINGER kürzlich erhaltenen *o-* und *p-Oxmethyl-(äthyl)-benzonitrile* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18.** 326; C. **99.** II. 868) bereits bekannte, auf anderem Wege dargestellte Körper sind, und mit diesen in ihren Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung zeigen. Das *Anisnitril*, $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot CN$, ist vom Vf. selbst schon 1869 (Bull. Acad. roy. Belgique [2] **28.** 552), das Äthylderivat, $C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \cdot CN$, 1890 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23.** 2953) beschrieben worden. Schlieſslich bemerkt noch Vf. bezüglich des Anisnitrils, daſs die Verbb. $C_6H_4 \cdot (OCH_3)^1(CN)^4$ und $C_6H_4 \cdot (OCH_3)^4(CN)^1$ anscheinend vollkommen identisch sein müssen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18.** 466—67. 23/12. [7/10.] 1899. Löwen.) ROTH.

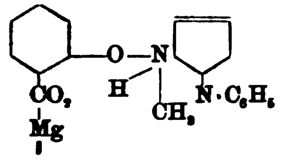
F. Anselm u. F. Zuckmayer, *Über einige Derivate der Naphtalsäure. Naphtalsäure* (aus Acenaphten zuerst von ANSELM gewonnen) wurde nach dem Verfahren von GRAEBE u. GFELLER dargestellt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25.** 654; C. **92.** I. 631) und folgende Derivate gewonnen. I. *Naphtalmonosulfosäure*, $C_{10}H_5(CO_2H)_2 \cdot SO_3H$. B. Aus Naphtalsäureanhydrid durch rauch. Schwefels. von 25 % SO_3 bei 90—95°. Beim Ausgieſsen auf Eis Abscheidung der S. Groſse farblose Prismen aus W. F. 198°, unter Übergang in das Anhydrid. Zerflieſst an feuchter Luft; ist in A. u. Eg. zwl. u. geht beim Erhitzen damit in das Anhydrid über. Die Salze sind farblos u. auſser dem Pb-Salz in W. l. Das Na- und K-Salz enthalten $1^1/_2 H_2O$, da Ca- und Ba-Salz $1 H_2O$. — *Nitronaphtalsäureanhydrid*, $C_{12}H_5O_3 \cdot NO_2$. B. Durch Nitrieren des Naphtalsäureanhydrides in H_2SO_4 mit $1 HNO_3$ (D. 1,52). Stark glänzende, schwach braune Plättchen. F. 249°. In konz. Schwefels. mit Orangefarbe l. In NH_3 l., liefert damit beim Kochen das Imid. — *Dinitronaphtalsäureanhydrid*, $C_{12}H_4O_3(NO_2)_2$. B. Durch 2 Mol. HNO_3 in H_2SO_4 unter schlieſslichem Erwärmen auf 60°. Gelblichbraune Nadeln aus Toluol. F. 264°. In A. und Bzl. wl., in Eg. l., in W. unl. — *Amidonaphtalsäureanhydrid*, $C_{12}H_5O_3 \cdot NH_2$. B. Aus der Nitroverb. durch Fe und HCl; aus der salzs. Lsg. durch Natriumacetat gefällt. Feines gelbes Pulver. F > 300°. In den meisten Mitteln zwl.; l. in Salzs. u. konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe. — *Acetamidonaphtalsäureanhydrid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5 : C_2O_3$. B. Durch h. Acetanhydrid u. Natriumacetat. Gelblichweiſse, feine Nädelchen aus Eg. In W. unl., in k. A. wl. — *Diamidonaphtalsäureanhydrid* lieſs sich aus dem Zinndoppelsalz nicht isolieren.

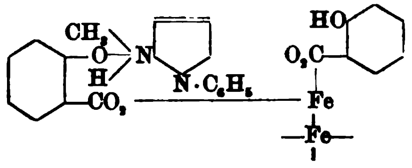
Nitronaphtalsulfosäureanhydrid, $C_{12}H_4O_3(NO_2) \cdot SO_3H$. B. Aus der Sulfos. durch Salpeters. (D. 1,52) in H_2SO_4. Isoliert als Ca-Salz $\left[Ca{<}{}^{O_2C}_{O_2C}{>}C_{10}H_4{<}{}^{NO_2}_{SO_3}\right]_2 Ca$, derbe gelbe Krystalle aus W. — *Amidonaphtalsulfosäure*. D. Aus der Nitroverb. durch Fe und HCl. Feine Nädelchen. — *Oxynaphtalsäureanhydrid*, $C_{12}H_5O_3 \cdot OH$. B. Aus naphtalsulfosaurem Natrium durch Kalischmelze. Die freie S. läſst sich nicht gewinnen. Schöne gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus A. F. 287°. In W. u. Bzl. fast unl., krystallisiert aus Eg. mit $^1/_2 C_2H_4O_2$. Löst sich in Alkalien zuerst gelb, auf Zusatz von mehr Alkali entstehen farblose Salze. $C_{12}H_6O_5K_2$, fast weiſse Nadeln. Die S. kuppelt mit Diazoverbb. und giebt Phtaleïne und Rhodamine. — *Acetoxynaphtalsäureanhydrid*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_5(C_2O_3)$. B. Durch Acetanhydrid und Eg. Weiſse Blättchen aus Essigester. F. 216°. In W. unl., in h. A. wl., in Bzl. zl. — *Oxynaphtalimid*, $HO \cdot C_{10}H_5{<}{}^{CO}_{CO}{>}NH$. B. Aus Oxynaphtalsäureanhydrid durch alkol. NH_3 bei 100°. Gelbe Krystalle aus Essigs. Hat keinen F. In h. W., A., Bzl. fast unl. Giebt ein wl. weiſses Kaliumsalz. — *Acetoxynaphtalimid*, $C_{12}H_6NO_2 \cdot CO \cdot CH_3$. B. Durch Acetanhydrid und Natriumacetat. Weiſse Blättchen aus Eg. F. 278°. In W., A., Bzl. unl. — *Diäthyloxynaphtalimid*, $CH_3O \cdot C_{10}H_5(CO)_2 : N \cdot CH_3$. Aus dem K-Salz des Oxynaphtalimids durch CH_3J bei 100°. Mkr. krystallinische gelblich-weiſse Masse aus A. — *Oxynaphtalanilid*, $HO \cdot C_{10}H_5 : (CO)_2 : N \cdot C_6H_5$. B. Aus

dem Anhydrid durch Anilin bei 185°. Gelblich-weiſse, verfilzte Nadeln aus A. F. > 300°. In W. u. Bzl. fast unl., in k. Eg. wl. — *Acetoxynaphtalanilid*, $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_5:(CO)_2:N\cdot C_6H_5$. B. Durch Acetanhydrid in Eg. Weiſse, lange. verfilzte Nadeln aus A. F. 212°. In W. unl., in Bzl. und k. Eg. ll. — *Oxynaphtaloxim*, $HO\cdot C_{10}H_5<\overset{CO}{\underset{C(:N\cdot OH)}{}}>O$. B. Aus Oxynaphtalsäureanhydrid durch NH_4OCl und Natriumacetat in sd. A. Citronengelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus A. Ohne F. Auch in sd. W. u. Bzl. fast unl., in Eg. wl. Natronlauge und Soda lösen mit roter Farbe. Natrium- und Kaliumsalz sind zinnoberrote zerflieſsliche Verbb. — *Diacetoxynaphtaloxim*, $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_5<\overset{CO}{\underset{C(:NO\cdot COCH_3)}{}}>O$. B. Aus dem Oxim durch Acetanhydrid in h. Eg. Lange, farblose Nadeln aus A. F. 194°. In W. unl., in organischen Mitteln l. — *Dimethyloxynaphtaloxim*, $CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_5<\overset{CO}{\underset{C(:N\cdot OCH_3)}{}}>O$. B. Aus dem K-Salz des Oxynaphtaloxims durch CH_3J bei 100°. Weiſse, verfilzte Nadeln aus A. F. 191°. In W., k. Bzl. und Eg. unl. — *Oxynaphtalphenylhydrazon*, $HO\cdot C_{10}H_5<\overset{CO}{\underset{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{}}>O$. B. Aus dem Anhydrid durch Phenylhydrazin in h. Eg. Lange, dunkelgelbe Krystalle aus A. F. 265°. In Bzl. u. W. unl. — *Methyläther des Oxynaphtalsäureanhydrids*, $CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_5(CO)_2O$. B. Durch CH_3J und CH_3ONa in Methylalkohol bei 100°; fällt erst durch verd. H_2SO_4 aus. Feine, lange, seidenglänzende, gelblich-weiſse Nadeln. F. 244°. In A. wl., in h. Bzl. und Eg. ll., in W. unl. — *Oxynaphtalsulfosäureanhydrid*, $C_{12}H_4O_3\cdot(OH)\cdot SO_3H$. B. Aus dem Oxyanhydrid durch rauchende Schwefels. (25 % SO_3) bei 115—120°. Reinigung durch das Ba-Salz; Gewinnung der S. aus dem Pb-Salz. Gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus W. durch A. $C_{12}H_5O_4\cdot SO_3Na$, aus der Lsg. der S. durch konz. Kochsalzlsg.; gelbe Nadeln. Die S. giebt beim Verschmelzen mit Alkali nicht die erwartete Dioxys., sondern ein Oxysulfon oder Sulfosäure, als Kaliumsalz, $C_{24}H_9O_{10}SK + H_2O$, isoliert. — Wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3283—96. 11/12. [23/11.] 1899. Basel. Org. Lab. Prof. NIETZKI.) RASSOW.

Hugh Ryan, *Synthetische Darstellung von Glucosiden.* (J. Chem. Soc. London **75**. 1054—57. — C. **99**. II. 1124. Berlin. I. Chem. Inst.) POSNER.

Ed. Bourgeois, *Über die Konstitution der Metallsalipyrine (metallischen Antipyrinsalicylate).* Vf. wendet sich gegen die von SCHUYTEN (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **37**. 135; C. **99**. II. 38) aufgestellten Strukturschemen der Metallsalipyrine und giebt den von PATEIN u. DUFAU (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 532; C. **95**. II. 963 und Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 609; C. **96**. I. 1282) für die Phenolantipyrine u. ähnliche Verbb. aufgestellten Formeln den Vorzug. Das *Eisenantipyrinsalicylat* leitet Vf. statt vom dreiwertigen Eisen, vom vierwertigen ab, wie es in der Verb. $Cl_3Fe—FeCl_3$ zum Ausdruck kommt, und stellt für die beiden von SCHUYTEN

I. 

II. 

aufgestellten Typen Mg und Fe die Konstitutionsformeln I. und II. auf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 451—56. 23/12. 1899. Allgem.-chem. Inst. Lüttich.) ROTH.

Francis R. Japp und **James Moir**, *Reaktionen des sogen. Dibenzylamarins.* In einer kürzlich veröffentlichten Notiz (Proceedings Chem. Soc. **15**. 211; C. **1900**. 134)

zeigten die Vff., daſs die Verb. vom F. 139—140°, welche nach CLAUS und ELBS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1420) durch Einw. von Kaliumhydrat auf Dibenzylamaroniumchlorid entsteht und als Dibenzylamarin beschrieben wird, in Wirklichkeit *Benzoyl-s-dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin*, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot N(C_7H_7)\cdot COC_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH\cdot NHC_7H_7 \end{matrix}$, ist. Bei der näheren Unters. dieser Verb. wurden folgende Resultate erhalten: Salpetrige S. liefert als Hauptprod. eine *Nitrosoverbindung*, $C_{21}H_{17}(C_7H_7)_2N_2(NO)O$. Dimorph. Kurze Nadeln vom F. 166° oder längliche Blätter vom F. 168°. Daneben entsteht *Dibenzylamaroniumnitrat*, $C_{21}H_{17}(C_7H_7)_2N_2NO_3$, und etwas Lophin. Ersteres läſst sich auch aus Dibenzylamaroniumchlorid und Silbernitrat darstellen, was seine Konstitution beweist. Wenn „Dibenzylamarinnitrat“, $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2N_2O\cdot HNO_3$, auf 185° erhitzt wird, giebt es ein Gemisch von Dibenzylamaroniumnitrat und die vorstehende Nitroverb. *Dibenzylamaroniumnitrit* (aus dem Chlorid u. Silbernitrit) ist ein unkrystallisierbares Gummi u. von der isomeren Nitroverb. völlig verschieden. Durch Kochen mit Jodwasserstoffs. (D. 1,7) entsteht aus „Dibenzylamarin“ als Hauptrod. *Benzoyl-benzyl-i-diphenyläthylendiamin*, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH\cdot NH\cdot C_7H_7 \end{matrix}$. Kleine Nadeln, F. 218°. Basisch. Giebt eine Nitroverb. vom F. 246°. Daneben entsteht *Benzyl-i-diphenyläthylendiamin*, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot NH_2 \\ C_6H_5\cdot CH\cdot NH\cdot C_7H_7 \end{matrix}$, Nadeln vom F. 90°, welche mit Benzoylchlorid wieder die vorstehende Verb. vom F. 218° liefern, und auſserdem Dibenzyl, Benzyljodid, Benzoës., Benzylamin und Ammoniak. Durch Einw. von Natrium in sd. A. entsteht in fast quantitativer Ausbeute s-Dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin (GROSSMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2301). Kaliumhydrat wirkt in alkoh. Lsg. noch bei 150° nicht ein, beim Schmelzen mit Kali entsteht jedoch wieder s-Dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin neben einer krystallinischen, nicht basischen *Verbindung*, $C_{28}H_{24}N_2O$, vom F. 128°.

„Dibenzylamarin“ wird beim Kochen mit Eg. u. Chromtrioxyd nicht angegriffen, doch findet bei Zusatz von wenig konz. Salzs. Oxydation statt unter B. von Benzoylbenzyl-i-diphenyläthylendiamin (F. 218°). Durch einfaches Erhitzen entsteht hauptsächlich Lophin u. Benzyllophin. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 227—28.) POSNER.

H. Lloyd Snape, *Bemerkung über Isoamarin.* Da JAPP und MOIR kürzlich mitgeteilt haben (Proceedings Chem. Soc. **15**. 211; C. **1900**. 134), daſs das Isomere des Amarins (BROOKE und SNAPE, J. Chem. Soc. London **74**. 208; C. **99**. I. 682) als eine racemische Form des Amarins anzusehen ist, bemerkt Vf., daſs es ihm gelungen ist, dies Isomere mit Hilfe von Weins. in zwei Antipoden von gleicher, entgegengesetzter optischer Aktivität zu spalten. Nähere Berichte sollen bald folgen. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 228.) POSNER.

William Jackson Pope und **Stanley John Peachey**, *Die Anwendung stark aktiver Säuren zur Spaltung äuſserlich kompensierter basischer Substanzen. Spaltung des Tetrahydrochinaldins.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe C. **99**. II. 1122.) Es werden folgende Salze beschrieben: *l-Tetrahydrochinaldin-d-α-bromcamphersulfonat*, $C_{10}H_{13}N\cdot C_{10}H_{14}BrOSO_3H$. Eine h. konz. Lsg. von r-Tetrahydrochinaldinchlorhydrat wird mit einer ebensolchen von d-Bromcamphersulfos. gemischt und erkalten gelassen. Farblose Nadeln, F. 223—225°, wl. in k., zll. in h. A. und W., l. in Eg. $[\alpha]_D$ in Eg. (0,5005 g in 25,2 ccm) +38,8°, in A. (0,2005 g in 25,2 ccm) +41,5°. *l-Tetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{13}N$. Vorstehendes Salz wird mit einem Überschuſs von Soda im Dampfstrom destilliert. Farbloses Öl, Kp_{23}. 158°; wl. in W. $[\alpha]_D^{20}$ = —58,12°, $D^{14.5}_4$. 1,02365. Chlorhydrat, $C_{10}H_{13}N\cdot HCl + H_2O$. Weiſses,

krystallinisches Pulver. Orthorhombische Krystalle aus A., F. 196,5—197,5°; ll. in W.; zwl. in A. $[\alpha]_D^{19}$ in W. (0,4932 g in 25,15 ccm) —60,4°, in A. (0,5451 g in 25,15 ccm) —69,9°. — Pikrat, $C_{10}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Platten oder Nadeln aus A.; F. 148—150°; wl. in W.; zwl. in A. $[\alpha]_D^{20}$ = —33,0° in A. (0,5014 g in 25,2 ccm). — *Benzoyl-l-tetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{12}NCOC_6H_5$. Farblose Krystalle aus A.; F. 117,5 bis 118°. Durch Eintritt der Benzoylgruppe ist die Verb. stark rechtsdrehend geworden. Folgende Werte wurden beobachtet:

	c	*t* Grade	$[\alpha]_D$ Grade
In Benzol	1,989	28	+250,8
In Chloroform	1,989	25,5	+303,7
In Aceton	1,982	25	+316,6
In Alkohol	1,986	25	+324,6
In Essigester	1,990	26	+326,6
In Eisessig	1,985	25	+363,0

Benzoyl-d-tetrahydrochinaldin. Stark linksdrehend:

	c	*t* Grade	$[\alpha]_D$ Grade
In Benzol	1,981	17	—246,3
In Chloroform	1,980	17	—308,8
In Aceton	1,980	17	—319,2
In Alkohol	1,980	17	—327,5
In Essigester	1,979	17	—331,5
In Eisessig	1,980	17	—368,6

d-Tetrahydrochinaldin. Durch Erhitzen der Benzoylverb. mit konz. Salzsäure. D^{20}_4. 1,019 26, $[\alpha]_D^{20}$ = +58,09°. Chlorhydrat, $C_{10}H_{13}N \cdot HCl + H_2O$. Orthorhombische Tafeln; F. 196,5—197,5°; $[\alpha]_D^{21,4}$ = +66,1° (für wasserfreies Salz in Wasser 0,4806 g in 25,3 ccm). *d-Tetrahydrochinaldin-d-camphersulfonat*, $C_{10}H_{13}N \cdot C_{10}H_{15} \cdot OSO_2H$. Farblose Prismen aus Bzl.; F. 128—129°; $[\alpha]_D^{19}$ in W. = +45,7° (0,5077 g in 25 ccm). *l-Tetrahydrochinaldin-d-camphersulfonat.* Farblose Nadeln aus Bzl.; F. 137—138°; $[\alpha]_D^{18}$ in W. = —18,3° (0,5073 g in 25 ccm). *r-Tetrahydrochinaldinchlorhydrat*, $C_{10}H_{13}N \cdot HCl$. Monosymmetrische, pseudorhomboedrische Krystalle aus W. oder A.; F. 196—197,5°. — Pikrat, $C_{10}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, Krystalle aus A.; F. 153—154°. *Äufserlich kompensiertes Tetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{13}N$. Farbloses Öl; $Kp_{tot\%}$. 196°. Aus racemischem Chlorhydrat. *r-Benzoyltetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{12}N \cdot COC_6H_5$. Monosymmetrische Prismen aus Essigester; F. 117—118°. Genaue F.-Bestimmungen ergaben für racemisches und aktives Chlorhydrat 196—197,5°, bezw. 196,5—197,5°, für ein Gemisch gleicher Teile beider 180—184°, für racemische und aktive Benzoylverb. 117,5—118,5°, bezw. 117—118°, für das Gemisch 108—110°. Für die angeführten Verbindungen werden ferner Krystallmessungen mitgeteilt. (J. Chem. Soc. London 75. 1066—93. Dezember 1899. New-Cross. Goldsmith's Institute.)

Posner.

William Jackson Pope und **Edmund Milton Rich**, *Die Anwendung stark optisch-aktiver Säuren zur Spaltung äufserlich kompensierter basischer Substanzen. Spaltung des Tetrahydro-p-toluchinaldins.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 99. II. 1123.) *l-Tetrahydro-p-toluchinaldin-d-bromcamphersulfonat*, $C_{11}H_{15}N \cdot C_{10}H_{14}BrOSO_2H$. Farblose, monosymmetrische Prismen aus Essigester; F. 195—196°;

zwl. in Wasser und A. *l-Tetrahydro-p-toluchinaldin*, $\begin{array}{l} C(CH_3)\cdot CH{=}C{-}CH_2\cdot CH_2 \\ \| \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ CH{-\!-\!-}CH{=}C{-}NH\cdot CHCH_3 \end{array}$.
Monosymmetrische Prismen aus PAe.; F. 52—53°. Die Krystalle sind enantiomorph mit der d-Verb. Das spezifische Drehungsvermögen ist:

In Bzl.	$t = 21°$.	0,5002 g in 25,3 ccm.	$[\alpha]_D$	=	—80,9°
In Aceton	18°.	0,5517 g in 25,8 „	„	=	—59,1°
In A.	18°.	0,5329 g in 25,2 „	„	=	—67,6°
In Chlf.	18°.	0,5013 g in 25,25 „	„	=	—78,8°.

Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}N\cdot HCl + H_2O$; F. 194—196°. Orthorhombische Krystalle aus Salzsäure. Enantiomorph mit denen des d-Salzes. $[\alpha]_D^{19}$ in W. (0,5583 g in 25,3 ccm) = —64,7°. *Benzoyl-l-tetrahydro-p-toluchinaldin*, $C_{11}H_{14}N\cdot COC_6H_5$. Farblose Nadeln aus Aceton; F. 100—101°; ll. in heifsem A. $[\alpha]_D^{18}$ in Bzl. (0,5150 g in 25,1 ccm) = +229°.

d-Tetrahydro-p-toluchinaldin, $C_{11}H_{15}N$. Hemimorphe, monosymmetrische Prismen aus PAe,; F. 52—53°. $[\alpha]_D^{19}$ in Bzl. (0,4924 g in 25,3 ccm) = +80,7°. Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}N\cdot HCl + H_2O$. Krystallinisches Pulver aus Aceton; F. 194—196°. $[\alpha]_D^{18}$ in W. (0,5125 g in 25,2 ccm) = +70,3°. *Äufserlich kompensiertes Tetrahydro-p-toluchinaldin.* Krystallinische M. aus Aceton; F. 31—32°. *r-Tetrahydro-p-toluchinaldin-chlorhydrat*, $C_{11}H_{15}N\cdot HCl$. Weifse, monosymmetrische Prismen aus Salzs.; F. 180 bis 183°. *r-Benzoyltetrahydro-p-toluchinaldin*, $C_{11}H_{14}N\cdot CO\cdot C_6H_5$. Farblose, monosymmetrische Prismen aus Aceton; F. 103—105°. Von den angeführten Verbb. werden Krystallmessungen mitgeteilt. (J. Chem. Soc. London **75**. 1093—1105. Dezember 1899. New-Cross. Goldsmith's Institute.) Posner.

William Jackson Pope u. **Stanley John Peachey**, *Eine Methode zur Unterscheidung zwischen nicht racemischen und racemischen Flüssigkeiten.* (J. Chem. Soc. London **75**. 1111—19. New-Cross. Goldsmith's Institute. — C. **99**. II. 1124.) Posner.

Frederic Stanley Kipping und **William Jackson Pope**, *Die Charakterisierung racemischer Flüssigkeiten.* (J. Chem. Soc. London **75**. 1119—27. Nottingham. Univ. College. — C. **99**. II. 1123.) Posner.

Harold A. Auden, *Einige neue Osazone und Tetrazone.* Keine der drei möglichen isomeren Formen des Tetrazins (welche gemäfs den relativen Stellungen ihrer Ringkomponenten als v-, s- oder a-Tetrazine bezeichnet werden können) ist bis jetzt isoliert worden. Vf. stellt verschiedene Osazone und Tetrazone dar mit der Absicht, aus denselben durch Oxydation v-Tetrazin, $\begin{array}{l} HC{=}N\cdot N \\ \;| \qquad\quad \| \\ HC{=}N\cdot N \end{array}$, zu erhalten. Die Methoden, welche zur Darst. solcher Verbb. dienen können, sind 1. die Einw. von Nitrosoaceton auf Hydrazine mit intermediärer B. von Hydrazoximen, 2. die Rk. zwischen Diketonen und Hydrazinen. In ersterem Falle braucht man das Nitrosoaceton nicht zu isolieren, aber es ist vorteilhafter, es zu thun. Nach letzterer Methode stellt sich die Rk. folgendermafsen dar:

$$\begin{array}{l} X\cdot CO \\ X\cdot CO \end{array} + \begin{array}{l} H_2N\cdot NH\cdot X \\ H_2N\cdot NH\cdot X \end{array} = \begin{array}{l} X\cdot C{=}N\cdot NH\cdot X \\ X\cdot C{=}N\cdot NH\cdot X \end{array}.$$

Das entstehende Osazon kann durch vorsichtige Oxydation mit verd. Essigs. und Kaliumdichromat oder Amylnitrit unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in das entsprechende Tetrazon übergeführt werden. Letztere Methode giebt bessere Ausbeuten, da sich die Hydrazoxime häufig unter Harzbildung zersetzen. Bei den Verss.,

die Tetrazone zu oxydieren, stellten sich weitere Schwierigkeiten heraus, teils infolge ihrer grofsen Beständigkeit, teils infolge der Schwierigkeit, das Tetrazon aus dem Osazon zu erhalten. Die Einw. verschiedener Oxydationsmittel wurde studiert, und zwar besonders von Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. bei 80—100° und von Amylnitrit. Die Oxydation in saurer Lsg. ist ausgeschlossen wegen der Tendenz der Tetrazone, Triazolderivate zu bilden, wie PECHMANN gezeigt hatte. Auch ein gemischtes Osazon wurde dargestellt, weil es wahrscheinlich erschien, dafs dasselbe ein „Tetrazolium" bei der Oxydation liefern würde, welches dem Prod. von PECHMANN u. WEDEKIND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 320) ähnlich sein und interessante Prodd. ergeben konnte.

Die bisherigen Verss. haben noch nicht zur Isolierung des v-Tetrazins geführt, Es wurden folgende Verbb. dargestellt: *Methylglyoxal-p-äthoxyphenylhydrazoxim*, $H\cdot C(:NOH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_4OC_2H_5$. Braungelbe Platten mit goldgelbem Reflex, F. 104—106° unter Zers. Aus Methylalkohol krystallisierbar, aber in Lsg. unbeständig. *Methylglyoxal-p-äthoxyphenylosazon*, $C_2H_5OC_6H_4NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_4O C_2H_5$. Rötlichgelbe Nadeln, F. 135°. Giebt mit starker Schwefels. eine tiefgrüne Lsg. *Methylglyoxal-p-äthoxyphenylosotetrazon*, $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}N{-}NC_6H_4OC_2H_5 \\ HC{=}N{-}NC_6H_4OC_2H_5 \end{matrix}$. Bordeauxrote Nadeln. In starker Salzsäure mit indigoblauer Farbe l., welche beim Erhitzen verschwindet. Konz. Schwefels. giebt eine ähnliche Farbe, die schnell grün wird. Wird von alkal. Kaliumpermanganatlsg. in der Kälte gar nicht, bei 100° schwer angegriffen. *Diazosalicylsäure*, $(2)OH\cdot C_6H_3<\begin{matrix} COO\,(2) \\ N:N\,(5) \end{matrix}$ und $OH\cdot C_6H_3<\begin{matrix} COOH \\ N:NCl \end{matrix}$. Erstere explodiert bei 155°, letztere etwa 10° früher. Das Chlorid verliert im Exsikkator über Soda u. an der Luft Chlorwasserstoff. Die freie Diazoverb. bildet gelbe bis grünlichgelbe, das Chlorid farblose Nadeln. Läfst sich mit Vorsicht aus W. umkrystallisieren. — *Kaliumsalz der Salicylsäurediazosulfosäure*, $C_6H_3(OH)(COOK)(N:NSO_3K)$. Beständige Verb. Gelbe Platten aus W. Kann bei 100° getrocknet werden. *Hydrazinsalicylsäure*, $(2)OH\cdot C_6H_3<\begin{matrix} COOH\,(1) \\ NH\cdot NH_2\,(5) \end{matrix}$. Bräunliches Pulver, F. 148°. — Chlorhydrat. Schneeweifse Nadeln. Zers. sich bei 150°. Reduziert FEHLING'sche Lsg. und giebt mit Benzaldehyd ein weifses, krystallinisches Hydrazon. *Methylglyoxalsalicylsäureosazon*, $(COOH)(OH)\cdot C_6H_3\cdot NH\cdot N:C(CH_3){-}CH:N\cdot NHC_6H_3(OH)(COOH)$. Hellgelbes, krystallinisches Pulver, F. 192°. Giebt mit Eisenchlorid dunkelgrüne Färbung. Das entsprechende Hydrazoxim konnte nicht isoliert werden u. existiert wahrscheinlich nicht, da auch bei Verwendung von nur einem Molekül Hydrazin das Osazon gebildet wurde. *Acetylpropionylsalicylsäureosazon*, $(COOH)(OH)C_6H_3NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(C_2H_5):N\cdot NHC_6H_3(OH)(COOH)$. Kleine, gelbe Krystalle bei Zusatz von W. zur alkoh. Lsg. Kocht man das rohe Prod. mit A., so hinterbleibt ein gelber Rückstand vom F. 220°. Derselbe hat dieselbe Zus. wie das Hauptprod. und ist vielleicht ein Stereoisomeres. Diese Verb. wird durch Oxydationsmittel angegriffen, liefert aber nicht die Osazonrk. Es giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Kaliumferricyanid eine weifse, krystallinische Substanz, welche mit Eisenchlorid eine charakteristische weinrote Färbung zeigt. — *Methylglyoxalmethylphenylphenylosazon*, $C_6H_5NH\cdot N:CH\cdot C(CH_3):N\cdot N(CH_3)(C_6H_5)$. Gelbe Nadeln, F. 119—120°. Giebt mit konz. Schwefels. tiefrote Färbung. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 229—32.) POSNER.

A. Wynther Blyth, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum der Proteïde im Vergleich zu dem des Tyrosins*. (J. Chem. Soc. London **75**. 1162—66. — C. **99**. II. 257.) POSNER.

W. Pauli, *Die physikalischen Zustandsänderungen der Eiweifskörper*. Zu den Bestimmungen diente durch Schlagen und Filtrieren von faserigen Bestandteilen

gereinigtes Eiereiweiſs, eine ca. 12 %ige Eiweiſslsg., welche zur unveränderten Aufbewahrung beständig von kaltem W. umspült und unter Chloroformdampf gehalten wurde. Da das Globulin einen niedrigeren Koagulationspunkt als das Albumin besitzt, sind die an dieser Eiweiſslsg. beobachteten Zustandsänderungen, die Gerinnung, auf das Globulin zu beziehen. Die Bestimmung des Gerinnungspunktes geschah in einer Eprouvette, die ein in 0,2° geteiltes Thermometer und einen Rührer enthielt. Die zugesetzte Salzmenge erhöht zunächst stetig die Gerinnungstemperatur; die Steigerung derselben wird dann langsamer und erreicht ein Maximum, an das sich bei weiterer Zunahme des Salzgehaltes meist unmittelbar ein Abfall der Gerinnungstemperatur schlieſst. In manchen Fällen bleibt das Maximum innerhalb der erreichbaren Salzkonzentration stationär, manchmal tritt nach längerer Konstanz ein langsames Sinken ein. Die Änderung des Gerinnungspunktes ist nicht von der Molekelzahl der zugesetzten Salze direkt abhängig. Der Einfluſs der Salze auf die Gerinnungstemperatur hängt vielmehr von der Natur der Salze ab. Bei Ggw. von zwei Salzen bestimmt im wesentlichen die Konzentration des einen Salzes die Gerinnungstemperatur des Eiweiſses, während die Konzentration des anderen unter Umständen um das Fünf- bis Sechsfache variieren kann, ohne die Gerinnungstemperaturen zu beeinflussen. Man kann hieraus auf eine direkte Anlagerung der Ionen an das Eiweiſsmolekül zu lockeren Verbb. schlieſsen.

Nicht dissociierte Verbb., wie Harnstoff, vermögen nicht die Lsg. des Globulins zu bewirken, während die Ggw. eines dissocierten Salzes die Lsg. des Globulins bedingt. Die Löslichkeit derselben ist von der Menge der Salze abhängig, indem nur der der Salzmenge entsprechende Teil des Globulins in Lsg. geht. (Pflüger's Arch. **78**. 315—45. 16/12. 1899. Wien. Chem. Lab. d. Rudolfspitales.) Siegfried.

Physiologische Chemie.

S. G. Hedin, *Über den Einfluſs einer tierischen Membran auf die Diffusion verschiedener Körper.* Osmotische Verss. mit tierischer Membran, z. B. Darmhaut, haben mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daſs die Permeabilität nicht von einer homogenen Substanz abhängt, denn eine solche Membran enthält auſser verschiedenartigen Zellen Intercellularsubstanz und Saftkanäle. Ferner haben verschiedene Membranstücke verschiedene Dicke. Es wurde deshalb nicht die absolute Menge des durch die Membran gegangenen Stoffes, sondern das Verhältnis zwischen der in einer gewissen Zeit durch die Membran passierten Menge der betreffenden Substanz und der Menge passierten Traubenzuckers bestimmt. Als Membranen dienten Dünndarmstücke vom Rinde, die von Fett und seröser Haut möglichst befreit und mit einer dem Blute isotonischen Lsg. von Chlornatrium oder Mannit ausgewaschen waren (0,93% NaCl, 5% Mannit). Während des Vers. wurde nicht gegen reines W., sondern gegen dieselbe Lsg., welche zum Auswaschen benutzt war, dialysiert. In parallelen Verss. wurde die Diffusion einmal, indem die beiden Fll. sich direkt berührten, das andere Mal, indem sie durch die Membran getrennt waren, ermittelt. In folgender Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. $\frac{b}{a}$ bedeutet das Verhältnis der Diffusion des betreffenden Stoffes zu der Diffusion des Traubenzuckers, giebt also die Geschwindigkeit der freien Diffusion (ohne Membran) eines Stoffes an, wenn die des Traubenzuckers = 1 gesetzt wird. $\frac{\beta}{\alpha}$ giebt entsprechend die Diffusionsgeschwindigkeit bei Ggw. der Membran an. Der Dialysquotient $\frac{\beta}{\alpha}:\frac{b}{a}$ giebt an,

um wieviel mehr die Diffusionsgeschwindigkeit der untersuchten Substanz, als die des Traubenzuckers verzögert wird.

Untersuchte Substanz	$\frac{b}{a}$	$\frac{\beta}{\alpha}$	$\frac{\beta}{\alpha}:\frac{b}{a}$	Untersuchte Substanz	$\frac{b}{a}$	$\frac{\beta}{\alpha}$	$\frac{\beta}{\alpha}:\frac{b}{a}$
Traubenzucker . .	1	1	1	RbCl . .	1,525	1,865	1,22
Mannit.	1,105	1,14	1,03	NaCl . .	1,445	1,75	1,21
Adonit.	1,15	1,17	1,02	NaBr . .	1,42	1,715	1,21
Erythrit	1,18	1,17	0,99	$NaNO_3$ . .	1,41	1,71	1,21
Glycerin	1,19	1,20	1,01	LiCl. . .	1,29	1,57	1,22
Glykokoll. . . .	1,38	1,38	1,00	LiBr. . .	1,30	1,565	1,20
Alanin	1,095	1,07	0,98	K_2SO_4 . .	1,325	1,435	1,08
Äthylenglykol . .	1,355	1,43	1,06	Rb_2SO_4 . .	1,29	1,40	1,09
Harnstoff	1,325	1,48	1,12	Na_2SO_4 . .	1,22	1,31	1,07
Urethan	1,235	1,34	1,09	Li_2SO_4 . .	1,10	1,165	1,06
Methylalkohol . .	1,565	1,90	1,21	$MgSO_4$ . .	0,95	0,93	0,98
Äthylalkohol . .	1,505	1,90	1,26	AmCl . .	1,52	1,82—2,12	1,20—1,39
n-Propylalkohol .	1,22	1,48	1,21	AmBr . .	1,515	1,88—2,00	1,24—1,32
i-Butylalkohol . .	1,195	1,48	1,24	$AmNO_3$.	1,48	1,84—2,03	1,24—1,37
Amylenhydrat . .	1,15	1,375	1,20	Am_2SO_4 .	1,23	1,305	1,06
Allylalkohol . . .	1,175	1,51	1,29	$BaCl_2$ . .	1,215	1,37	1,13
KCl.	1,57	1,92	1,22	$SrCl_2$ . .	1,17	1,36	1,16
KBr.	1,54	1,87	1,21	$CaCl_2$ . .	1,175	1,34	1,14
KNO_3	1,595	1,895	1,19				

Die Diffusion aller untersuchten Substanzen wurde also durch die eingeschaltete Membran verzögert. Diese Verzögerung ist bei Mannit, Adonit, Erythrit, Glycerin-Glykokoll und Alanin ebenso grofs wie bei Traubenzucker. Es ist also hier die Permeabilität der Membran dem Diffusionsvermögen der Substanz proportional. Die Diffusion der übrigen Nichtleiter wird durch die Membran weniger verzögert, als die des Traubenzuckers, denn der Dialysquotient ist >1. Dasselbe gilt für die Neutralsalze der fixen Alkalien und Erdalkalien. Der Dialysquotient ist um so gröfser, je stärker die Salze dissociiert sind. (Pflüger's Arch. **78**. 205—61. 2/12. 1899.) Siegfr.

Gabriel Bertrand, *Über die Gegenwart der Mannocellulose in dem Holzgewebe der gymnospermen Pflanzen.* In einer früheren Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **114**. 1492; C. **92**. II. 246) hat Vf. nachgewiesen, dafs das Holzgewebe der Angiospermen, Monokotyledonen und Dikotyledonen im wesentlichen aus vier Substanzen besteht: der gewöhnlichen Cellulose, der Vasculose von Fremy, dem Lignol (früher Lignin genannt) und dem Holzgummi oder Xylan. In vorliegender Arbeit legt Vf. dar, dafs bei den Gymnospermen das Xylan fast fehlt und durch ein Kohlehydrat, die *Mannocellulose*, ersetzt ist. Durch Kochen des Holzgewebes mit W., A. und NaOH konnte kein Xylan isoliert werden. Wurde das so behandelte Holzgewebe 4—5 Stdn. mit 10 Tln. 5%iger HCl gekocht, so wurde eine stark reduzierende Lsg. erhalten, in welcher *d-Mannose* nachgewiesen wurde. Mit einer Reihe von Pflanzen aus der Familie der Cycadeen und Coniferen wurden beim Behandeln mit HCl mannosehaltige Lsgg. erhalten. Von den Pflanzen aus der kleinen Familie der Gnetaceen ergab Ephedra distachya nur sehr wenig, Gnetum Thoa und Welwitschia mirabilis keine Mannose. Diese Thatsache ist um so interessanter, als die Familie der Gnetaceen nicht zu den eigentlichen Gymnospermen gehört, sondern eine Zwischengruppe zwischen den beiden grofsen Gruppen der Phanerogamen bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1025—28. [11/12.* 1899.] Chem. Lab. des Museums.) Hesse.

Adrian und **A. Trillat**, *Über den Farbstoff aus Digitalis lutea.* Unter Anwendung des früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 874; C. **99**. I. 128) bei Darst.

des Farbstoffs aus Artemisia beschriebenen Verf. haben Vff. aus den Rückständen, welche bei der Gewinnung des Digitalins erhalten werden, einen in gelben Nadeln krystallisierenden *Farbstoff*, $C_{16}H_{12}O_4$, F. 217—218°, isoliert. Derselbe ist unl. in W., PAe., verd. Mineralss., l. in h. A., Chlf., Amylalkohol, l. in Alkalien mit roter Farbe. Von sd. HCl wird der Farbstoff nicht angegriffen. Die B. von Brenzcatechin und Phloroglucin konnte beim Behandeln mit HCl nicht konstatiert werden. Hierdurch unterscheidet sich der Farbstoff vom Digitoflavon. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 889—90. [27/11.* 1899.].) Hesse.

H. E. Th. van Sillevoldt, *Über das Derrid und Pachyrhizid, ein Beitrag zur Kenntnis der indischen Fischgifte.* Die beiden genannten Fischgifte wurden zuerst von Greshoff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3537; C. **91**. I. 275) in den auf Java wachsenden Pflanzen Derris elliptica und Pachyrhizus angulatus entdeckt; über ihre chemische Natur ist wenig bekannt.

Derrid. Darst.: Die gemahlene Wurzel wird zunächst behufs Entfernung von Farb- und Gerbstoffen etc. mit k. W. ausgezogen und dann, wieder getrocknet, mit 96%ig. A. ausgekocht. Der mit $^1/_5$ W. versetzte alkoh. Auszug wird eingedampft, wobei sich das rohe Derrid (Ausbeute 2,6%) harzig abscheidet, welches mit W. gewaschen und getrocknet wird. Behufs weiterer Reinigung wird das Derrid mittels PAe. von fettigen Substanzen befreit und, fein gepulvert, mit $^1/_2$%iger Kalilauge durchgeschüttelt. Dann behandelt man das Derrid mit k. Ä., wobei ungiftiges gelbes *Anhydroderrid* zum Teil zurückbleibt. Durch fraktioniertes Ausfällen der ätherischen Derridlsg. mit PAe. gewinnt man schliefslich reines Derrid als hellgelbes, amorphes Pulver von anfangs aromatischem, später betäubendem cocaïnartigem Geschmack, F. ca. 73°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, swl. in PAe. u. W. — Zus.: $C_{33}H_{30}O_{10}$ (bei 110° getrocknet). — Durch 10 Minuten langes Einleiten von HCl in k. 10%ig. alkoh. Derridlsg. scheiden sich Krystalle von Anhydroderrid, $C_{33}H_{28}O_9$, aus, welche Verb. auch im rohen Derrid vorkommt; hellgelbe Nadeln, aus h. A. mit $^1/_2 H_2O$ kryst., F. ca. 214°, unl. in W., swl. in A., Bzl., Ä., PAe. — Acetylierung u. Benzoylierung des Derrids geben keine greifbaren Resultate. — Derrid und Anhydroderrid enthalten je drei Methoxylgruppen. Mit dem Timboin von Pfaff (Arch. der Pharm. **229**. 31; C. **91**. 464) scheint das Derrid, trotz grofser Ähnlichkeit, nicht identisch zu sein.

Pachyrhizid. Darst.: Aus dem durch w. Auspressen entfetteten Samenpulver wird dieses Fischgift auf dieselbe Weise erhalten (Schütteln mit $^1/_2$%iger Kalilauge unnötig) wie Derrid. Hellgelbgrünes, amorphes, aromatisch schmeckendes Pulver von der Zus. $C_{30}H_{24}O_{10}$ (bei 110° getrocknet), F. ca. 81°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei Derrid. Bei der Darst. des reinen Pachyrhizids gewinnt man ein in k. Ä. swl. Gemenge verschiedener Verbb., von denen die in gröfserer Menge vorkommende aus gelblichen Krystallen der Zus. $C_{29}H_{20}O_9$, F. 196°, besteht. Durch 6—7-stündiges Kochen von Pachyrhizid mit alkoh. HCl bildet sich das im Samen nicht natürlich vorkommende *Anhydropachyrhizid*, $C_{30}H_{22}O_9$ (bei 110° getrocknet), gelbliche Krystalle, aus A. mit $^1/_2 H_2O$ krystallisierend, F. 182°, unl. in W., wl. in k. A. und Ä., zl. in Chlf. Daneben entsteht in geringer Menge ein in h. A. swl. Körper. Pachyrhizid läfst sich weder acetylieren, noch benzoylieren und enthält, ebenso wie Anhydropachyrhizid, zwei Methoxylgruppen.

Derrid und Pachyrhizid üben die gleiche physiologische Wirkung aus (probiert an Fröschen und Fischen). Die Empfindlichkeit der Fische gegen diese Gifte ist je nach der Spezies verschieden; sehr empfindlich sind die kleinen Stachelbarsche. (Arch. der Pharm. **237**. 595—616. 28/11. [15/4.] 1899.) v. Soden.

F. F. Bruyning jun. und J. van Haarst, *Über die Blausäure der Samen der Gattung Vicia.* Von den nach dem Verf. von Dragendorff untersuchten Vicia-

arten enthielten folgende Arten und Varietäten: Vicia sativa v. dura, v. flore alb., v. BERNAYER, v. Britannica sowie Vicia canadensis, Vicia hirsuta und Vicia angustifolia — diese letzte Art die gröfsten Mengen — Blausäure, während Vicia narbonensis, Vicia cracca, Vicia agrigentina, Vicia biennis, Vicia disperma, Vicia pannonica und Vicia cassubica keine Blaus., auch nicht während oder nach der Reifung, entwickelten. Zur quantitativen Bestimmung der Blaus. wurden je 500 g der betreffenden Samen, in W. suspendiert, mit Weins. schwach angesäuert, und die entwickelte Blaus. mittels eines Stromes von CO_2 bei Anwendung eines Chlorcalciumbades bei 100° destilliert. Das Destillat wurde, zur Entfernung von Spuren von HCl, noch einmal über Borax destilliert, mit NH_3 alkal. gemacht, mit HNO_3 angesäuert u. mit überschüssiger Silbernitratlsg. gefällt. Die Gewichtsmenge des bei 100° getrockneten Cyansilbers. giebt, mit 0,2018 multipliziert, die Menge der von 500 g Samenmehl entwickelten Blaus. Vielleicht sind die nach diesem Verf. ermittelten Zahlen des HCN-Gehaltes der einzelnen Vicia-Arten ein wenig zu niedrig, da die Zers. der HCN während der Dest., selbst in einem CO_2-Strom, sich kaum vermeiden läfst, jedenfalls aber ergiebt sich aus den Verss. der Vff. I. dafs viele Arten und Varietäten der Gattung Vicia Amygdalin oder ähnliche Substanzen enthalten, u. II. dafs die Verwendung der Vicia-Arten als Grünfutter nicht ohne Gefahr für das Vieh ist u. nur mit Vorsicht geschehen kann. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 468—71. 23/12. [Oktober] 1899. Staatslab. für Prüfung von Samen. Wageningen.) ROTH.

V. Arnold, *Über das neutrale Hämatinspektrum* wegen der Unlöslichkeit des neutralen Hämatins beschreiben die Lehrbücher nur die Spektren der alkal. und sauren Lsgg. des Hämatins. Vf. stellt eine neutrale Lsg. dar, indem er eine Methämoglobinlsg., aus Oxyhämoglobinlsg. und Ferricyankalium bereitet mit gesättigter Kochsalzlsg. und mit $^1/_2$ Volum A. vermischt. Die Ggw. des Neutralsalzes verhindert die Ausscheidung des neutralen Hämatins. Oder er neutralisiert eine mit viel Kalilauge versetzte alkoh. Lsg. des Hämatins. Die neutrale Hämatinlsg. besitzt eine deutlich rote Farbe mit einem Stich ins Gelbe. Beim Erhitzen geht die rote Farbe in eine braune über, beim Abkühlen tritt die rote wieder auf. Bei geeigneter Verdünnung zeigt die neutrale Hämatinlsg. zwei Streifen zwischen D und b, die Streifen sind im Vergleich zu den Oxyhämoglobinstreifen nach dem kurzen Ende des Spektrums verschoben. Band 1: $\lambda = 575—556$, Band 2: $\lambda = 546—516$. Die Bänder des neutralen Hämatins sind weniger scharf begrenzt als die des Oxyhämoglobins. Die h. Lsg. zeigt nicht mehr die beiden Streifen, sondern das Band des alkal. Hämatins vor D. Beim Erkalten kehrt das Spektrum der neutralen Hämatins wieder zurück.

Aus Methämoglobin entsteht durch chemische Agenzien, wie Chlf. und Ä., neutrales Hämatin, während diese Agenzien eine Oxyhämoglobinlsg. sogar nach 24 Stdn. noch nicht in sichtbarer Weise verändern. — Neutrales Hämatin wird als rotes Pulver erhalten, wenn eine Methämoglobinlsg. mit etwas Chlf. geschüttelt und darauf mit $^1/_2$ Volum A. vermischt wird. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **37**. 833—36 und 849—51. 9/12. und 16/12. 1899. Lemberg. Inst. f. physiol. Chem.) SIEGFRIED.

F. Blum, *Die Schilddrüse als entgiftendes Organ*. Zahlreiche Verss. an Hunden zeigen, dafs nach der Thyreodektomie durch Verfütterung von Hammel- und Schweine-Schilddrüsen die Funktion der fehlenden Schilddrüsen nicht ersetzt wird. Deshalb beruht die Bedeutung der Schilddrüse nicht auf der Sekretion lebenswichtiger Substanzen, sondern auf der Entgiftung schädlicher Stoffe, welche durch den Jodierungsprozefs in der Schilddrüse unschädlich gemacht werden. Die Jodsubstanz der Schilddrüse wird im Organismus vollständig zerstört, wenn Schilddrüsen verfüttert werden, denn das so einverleibte Jod wird in den Exkreten wieder gefunden. Aber selbst durch wochen- und monatelange Entziehung der Halogenzufuhr verschwindet das Jod nicht

aus der Schilddrüse. Dafs die jodhaltige Substanz nicht von der Schilddrüse sezerniert wird, beweist auch die Thatsache, dafs Lymphe, Blut und das Zentralnervensystem normaler Hunde jodfrei sind. (VIRCHOW's Arch. **158**. 495—513. [12/6.] 1899. Berlin. Vortrag im Verein für innere Medizin.) SIEGFRIED.

J. Abelous u. **E. Gérard**, *Über das gleichzeitige Vorkommen einer reduzierenden und einer oxydierenden Diastase in tierischen Organen.* Im tierischen Organismus existiert ein l. Ferment, welches Nitrate in Nitrite verwandelt. Die Dauer des Aufenthaltes im Brütofen hat einen Einflufs auf die Menge des entstandenen Nitrits. Bei einem Aufenthalt bis 24 Stdn. wächst die Menge des entstandenen Nitrits, dann wird sie geringer. Vff. haben über diesen Punkt Studien mit wss. Macerationen der Pferdeniere angestellt und folgern aus denselben, dafs in diesen Lsgg. neben dem reduzierenden Ferment auch eine oxydierende Diastase vorkommt. Die Ggw. der letzteren ist die Ursache, dafs eine bestimmte Menge der vom reduzierenden Ferment gebildeten Prodd. wieder verschwindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1023—25. [11/12.* 1899.].) HESSE.

Armand Gautier, *Über das normale Vorkommen von Arsenik bei den Tieren und seine Lokalisation in gewissen Organen.* Vf. fand in der Schilddrüse der Pflanzenfresser, Fleischfresser und des Menschen As als n. Bestandteil in geringer, aber noch wägbarer Menge u. in geringen Spuren auch in einigen anderen Organen. In der Mehrzahl der tierischen Organe fehlt jedoch das As völlig. In relativ gröfserer Menge kommt das As nur in der Schilddrüse vor, in bedeutend geringerer Menge in der Thymusdrüse und im Gehirn, in Spuren schliefslich in der Epidermis. So fand sich in 127 g frischer, menschlicher Schilddrüsen rund 1 mg, genau 0,95 mg As. Die Bestimmung des Metalloids erfolgte nach einer vom Vf. ausgearbeiteten Methode, über die in einem folgenden Ref. (S. 225) berichtet wird. Zur Entscheidung der Frage, in welcher Form das As in den Organen vorhanden ist, und welche Rolle es dort spielt, hat Vf. Schilddrüsen der peptischen Verdauung unterworfen, der die Nukleïne widerstehen und dann diese, sowie die gebildeten Peptone auf As geprüft. Die Unters. ergab, dafs die Nukleïne relativ bedeutende Mengen As enthielten, während die Peptone völlig arsenfrei waren. Es findet sich das As demnach in den erwähnten Organen in Form von *Arsennukleïnen*, die ohne Zweifel in den Zellkernen eine wichtige Rolle spielen. (C. r. d. l'Acad des sciences **129**. 929—36. [4/12. 1899.*].) DÜSTERBEHN.

Richard Leipziger, *Über Stoffwechselversuche mit Edestin.* STEINITZ (PFLÜGER's Arch. **72**. 75; C. **98**. II. 221) hat gezeigt, dafs durch phosphorhaltige Eiweifskörper ohne Ggw. von Phosphaten Phosphoransatz erreicht wird, während phosphorfreies Eiweifs (Myosin) und Phosphate nur eine geringe Phosphorretention bewirken. Da mit Myosin nur ein Stoffwechselvers. gemacht war, sollte die letztere Beobachtung durch weitere Vers., bei denen Edestin, der Eiweifskörper des Hanfsamens verwendet wurde, geprüft werden. Der Versuchshund, der teils kürzere, teils längere Zeit vor dem Vers. gehungert hatte, assimilierte eine weit geringere Menge Phosphors bei Verfütterung von Edestin und Phosphaten, als in den Verss. von STEINITZ, bei denen Vitellin verfüttert wurde. Zugleich wurde der gröfste Teil des mit der Nahrung eingeführten Calciums resorbiert und zurückgehalten. Die Resorption des Magnesiums war geringer als der des Calciums. Die Menge des zurückgehaltenen Calciums war jedoch gröfser als der Menge des zurückgehaltenen Phosphors entspricht, wenn Calcium und Phosphor zur Bildung von Knochensubstanz verwendet wäre. (PFLÜGER's Arch. **78**. 402—22. 16/12. 1899. Breslau. Chem. Lab. d. physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Martin Krüger, *Über den Abbau des Caffeïns im Organismus des Kaninchens.* Die methylierten Xanthine werden im Organismus des Kaninchens in ganz anderer

Weise abgebaut, als in dem des Hundes: Im Körper des Kaninchens wird die 3-Methylgruppe, im Körper des Hundes dagegen die 7-Methylgruppe leichter abgespalten. Beim Kaninchen entsteht aus 3,7-Dimethylxanthin (Theobromin) 7-Methylxanthin u. aus 1,3,7-Trimethylxanthin (*Caffeïn*) 1,7-Dimethylxanthin (*Paraxanthin*) (neben *Heteroxanthin* und *1-Methylxanthin*, also den gleichen Methylxanthinen, welche auch im menschlichen Urin aufgefunden worden sind); im Organismus des Hundes geht dagegen in der Hauptmenge aus dem Theobromin 3-Methylxanthin und aus Caffeïn 1,3-Dimethylxanthin (Theophyllin) hervor. — Bei den vorliegenden Verss. verfütterte der Vf. 12 g Caffeïn innerhalb drei Wochen in täglichen Dosen von 0,1 g; die Aufarbeitung des Harnes geschah nach den Methoden, die von Krüger und Schmidt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2681; C. **99**. II. 903), sowie Krüger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2818; C. **99**. II. 1026) vor kurzem mitgeteilt worden sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3336—37. 11/12. [21/11.] 1899. Königl. medizinische Klinik. Breslau.) Stelzner.

Theod. Rob. Offer und **Sigm. Fränkel**, *Über das Verhalten des salzsauren Chitosamins im Tierkörper*. Nach Verfütterung vom salzsauren Chitosamin beim Hunde zeigte der Harn deutliche Reduktion und war rechtsdrehend. Aus der Drehung berechnet sich, daſs nach Gaben von 10 bis 20 g per os ca. 20 $^0/_0$ des Chitosamins innerhalb der ersten 7 Stunden ausgeschieden werden. Nach dieser Zeit war der Harn optisch inaktiv. Ein ähnlisches Resultat wurde durch subkutane Einspritzung von Chitosaminchlorhydrat erzielt. Auch der menschliche Harn reduzierte und war rechtsdrehend nach Genuſs von Chitosamin. Aus dem Harne des Versuchtieres lieſs sich Chitosamin als Benzoat abscheiden. (Centr.-Bl. f. Physiol. **13**. 489—91. 9/12. [27/11.] 1899. Wien.) Siegfried.

Georg Cohn, *Die Physiologie und Pharmakologie der Caffeïngruppe*. Vf. stellt im Anschluſs an die chemischen Eigenschaften und Darst. des Caffeïns und seiner Abkömmlinge und Doppelverbb. wie das Caffeïn-Natriumbenzoats, der Verb. des Caffeïns mit Chloralhydrat, der Additionsprodd. mit Jod, der Substitutionsprodd., wie Oxy-, Äthoxy-, Metoxy- und Phenoxycaffeïn, ferner der Caffeïnsulfos., des Theobromins, der Dimethylharns. und des Xanthins, die in der Litteratur vorhandenen physiologischen und pharmakologischen Verss. mit diesen Verbb. zusammen. (Berl. klin. Wchschr. **36**. Nr. 40 u. 41. Sep. v. Vf.) Proskauer.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Weigmann, *Versuch einer Einteilung der Milchsäurebakterien des Molkereigewerbes*. Bereits früher hatte Vf. darauf hingewiesen, daſs es schwer sei, auf Grund der morphologischen und physiologischen Eigenschaften der Milchsäurebakterien eine Differenzierung dieser Arten vorzunehmen, daſs er aber den schon von Leichmann gemachten Beobachtungen, — wonach der Hüppe'sche Bac. mit dem von Leichmann aus vielen Milchproben gezüchteten Milchsäurebakterien nicht übereinstimme, und es diesem noch nicht gelungen sei, einen dem Hüppe'schen Bac. ähnlichen Organismus aus saurer Milch herauszuzüchten — infolge der von ihm in derselben Richtung gemachten Erfahrungen beipflichten müsse. Eine Trennung der vom Vf. gezüchteten Milchsäurebakterien auf Grund etwa sich zeigender Unterschiede in ihrem morphologischen und kulturellen Verhalten war dem Vf. bis auf einige Fälle unmöglich, aber das ging aus den Unters. unzweifelhaft hervor, daſs keines der vom Vf. in spontan geronnener Milch gefundenen Milchsäurebakterien dem Bac. acidi lactici soweit glich, daſs man auch nur hätte vermuten können, es möchte mit diesem identisch sein. Vf. hat nun Unterss. und Verss. über die Form, in welcher die

Milchsäurebakterien, je nach der Art und Beschaffenheit des Nährbodens erscheinen, angestellt und beschreibt eine Anzahl von Milchsäurebakterien, welche in dem milchwirtschaftlichen Institut Kiel isoliert worden sind. (Schlufs folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 825—31. 5/12. 1899.) PROSKAUER.

H. Weigmann, *Versuch einer Einteilung der Milchsäurebakterien des Molkereigewerbes.* (Schlufs v. vorst. Ref.) Vf. hat versucht, die Beschreibungen der verschiedenen Milchsäurebakterien unter einheitlichen Gesichtspunkten zu vergleichen u. auf Grund derselben in ein System zu bringen. Die Einteilung, die er wählt, gründet sich auf die Eigenschaft mancher Milchsäurebakterien, Oberflächenkolonien zu bilden, im Gegensatz zu anderen ohne ausgesprochenes Oberflächenwachstum. Neben den morpholog. Eigenschaften kommen die physiologischen in Betracht (Gasbildung, Gärung etc.). Zur Gruppe I (Bact. lactis acidi) gehören diejenigen, welche thatsächlich in jeder bei Zimmertemperatur säuernden Milch gefunden werden, Gruppe II umfafst die dem Bact. acidi lactici nahestehenden Bakterien, Gruppe III die Linksmilchs. bildenden Bakterien, Gruppe IV die die Gelatine verflüssigenden; in Gruppe V kommen solche Bakterien, die Oberflächenwachstum besitzen u. kein Gas erzeugen, und in Gruppe VI solche, die vermöge besonderer, von dem eigentlichen Typus der Milchsäurebakterien zu sehr abweichenden Eigenschaften sich als Bakterien zu erkennen geben, welche anderen Klassen angehören und nur vorübergehend in Milch gelangen, in dieser durch B. von Milchs. die Erscheinungen der echten Milchsäurebakterien hervorrufend. In jeder dieser Gruppen sind mehrere Organismen vereinigt, und es fragt sich, ob diese als verschiedene Arten zu betrachten, oder ob sie identisch sind, bezw. wenigstens zu einer Art vereinigt und als Varietäten betrachtet werden können. Diese Frage ist noch eine offene; einige sie betreffende Schlufsfolgerungen bilden den Schlufs der Abhandlung (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 859—70. 15/12. [3/8.] 1899. Vers. Stat. f. Molkereien. Kiel). PROSKAUER.

L. Hiltner, *Über die Assimilation des freien atmosphärischen Stickstoffs durch in oberirdischen Pflanzteilen lebende Mycelien.* Von NOBBE und dem Vf. ist der Nachweis erbracht worden, dafs nicht nur jene Pflanzen den freien atmosphärischen N zu assimilieren vermögen, welche durch Bakterien oder nahe verwandte Organismen erzeugte Wurzelknöllchen besitzen, sondern dafs diese Fähigkeit auch einer Coniferengattung, Podocarpus, zukommt, die sich durch den Besitz einer echten endotrophen Mikorhiza auszeichnet. Vf. ist im Verlauf seiner weiteren Beobachtungen auf den Gedanken gekommen, ob nicht auch gewisse in oberirdischen Pflanzenteilen lebende Pilzmycelien eine gleiche Rolle spielen können, und ob nicht in manchen jener Fälle, in welchen parasitische Pilze mehr oder minder mächtige Hypertrophien an den verschiedensten Organen höherer Pflanzen veranlassen, eine N-Aufnahme mit im Spiel sein könnte. Vf. hat zur Beantwortung der Frage die Symbiose eines Pilzes mit Lolium temulentum benutzt, über welche T. F. HANAUSEK und NESTLER berichtet hatten. Der Ausfall der Verss. zeigte, dafs in der That der Taumellolch durch sein symbiotisches Verhältnis zu einem Pilze stickstoffsammelnd wirkt. Nach den bei Leguminosen gewonnenen Erfahrungen steht zu erwarten, dafs bei Verwendung von humosem Boden als Nährmedium die N-Aufnahme des Taumellolches noch erheblich gröfser sein wird. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. II. 5. 831—37 5/12. 1899.) PROSKAUER.

Bienstock, *Untersuchungen über die Fäulnis.* Vf. hat die Einw. der verschiedenen, als Fäulniserreger anerkannten Bakterien auf Fibrin untersucht und dabei auch das Studium der freiwilligen Fäulnis des Fibrins ins Auge gefafst. Für diese Unterss. dienten ihm 24 verschiedene aërobe und anaërobe Bakterienarten, darunter Proteusarten, Bac. fluoresc. liquef., B. pyogenes foetidis, Bac. ureae, subtilis, butyri-

cus, die Erreger des Schweinerotlaufes, der blauen Milch, B. prodigiosus, Bact. coli, Bac. aërogenes lactis, verschiedene Sarcinen u. dgl. mehr.

Bakteriologische Studien, welche mit fäulnisfähigen Substanzen angestellt wurden, zeigten, daſs die Bacillen, welche die Fibrinfäulnis leiten, seltener sind, als man glaubt. Vf. hatte vor längerer Zeit einen Bac. im Darminhalt gefunden, welcher bei der Sporenbildung die Form von Trommelschläger annahm, Fibrin verflüssigte und zersetzte, den er aber seither nicht wiederfinden konnte. Ein aus Eiter gezüchteter, Fibrin verflüssigender Bacillus scheint damit identisch zu sein und wird vom Vf. näher beschrieben. Fibrin wird von demselben in COHN'scher Fl. nach Verdrängung der Luft durch CO_2 unter B. von H_2S, Pepton, Leucin, Tyrosin, Fettss., aromatischen Aminen u. p-Oxyphenylpropionsäure zersetzt. Der Bacillus wird vom Vf. *Bac. putrificus* genannt. Die mit dem Organismus gemachten Beobachtungen zeigen, daſs der Bac. putrificus sich entwickelt, wenn gewisse aërob gedeihende Mikroben, die in der Fäulnisfl. vorhanden sind und die letztere entlüften, und daſs die anderen Bakterien dann erst ihrerseits das von diesem gel. Fibrin zersetzen.

Die Fibrinfäulnis scheint nur durch anaërobe Bakterien hervorgerufen zu werden, wie dies Verss. mit dem genannten Bacillus und Clostridium foetidum zeigten. Die aëroben Mikroorganismen allein scheinen unfähig zu sein, die Erscheinung hervorzurufen, und wenn man ihnen dabei begegnet, so dienen sie nur dazu, ein sauerstofffreies, für die Entw. anaërober Bakterien geeignetes Nährsubstrat zu bilden, wie dies PASTEUR bereits angegeben hatte. Vf. gesteht nach diesen Erfahrungen ein, daſs der von ihm 1884 beschriebene Trommelschlägerbacillus keine Reinkultur, sondern mit einem aëroben Bacillus verunreinigt war, deshalb aus Fibrin Indol erzeugte, welches er jetzt nicht nachweisen konnte. Wird Fibrin in Milch, die sterilisiert ist, mit einer Reinkultur vom Bac. putrificus oder mit einem Gemenge desselben mit gewissen Bakterien zusammengebracht, so zersetzt es sich schnell unter Fäulnis; sterilisierte Milch begünstigt in diesem Falle und bei Ggw. ganz bestimmter Bakterien die Fibrinfäulnis. Dagegen giebt es Bakterien, welche diese Fähigkeit nicht besitzen. Die Infektion sterilisierter Milch mit dem Bac. putrificus und zugleich Bac. aërogenes lactis oder Bact. coli brachte z. B. nur diejenigen Erscheinungen zustande, die in ungekochter Milch auftreten; das Fibrin faulte darin nicht. Das fäulniswidrige Agens kann nicht, wie dies u. a. von SEELIG angenommen wurde, die Laktose der Milch sein, sondern Vf. schreibt diese „antagonistische Kraft" den beiden erwähnten Bacillen zu, welchen man übrigens überall begègnet. (Ann. Inst. Pasteur 13. 854—64. Mülhausen.) PROSKAUER.

Ed. v. Freudenreich und Orla Jensen, *Die Bedeutung der Milchsäurefermente für die Bildung von Eiweiſszersetzungsprodukten in Emmenthaler Käsen, nebst einigen Bemerkungen über die Reifungsvorgänge.* (Forts. v. S. 55.) Die verflüssigenden Bakterien, wie Tyrothrix tenuis u. Bac. l. spielen für das Löslichwerden des Caseïns in normalen Emmerthalerkäsen, welche immer groſse Mengen von Milchsäurefermenten beherbergen, keine Rolle, weil sie von den letzteren gleich überwuchert und in ihrer Entw. gehemmt werden. In Käsen, in denen durch Pasteurisierung der Milch die Hauptmenge der Milchsäurerefermente abgetötet oder abgeschwächt worden ist, scheinen sich dagegen, wenigstens in der Anfangsperiode, verflüssigende Bakterien der Gattung Bac. 1 entwickeln und einen Teil des Caseïns l. machen zu können. In solchen Käsen scheinen ebenfalls die von BABCOCK und RUSSEL (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 3. 615; C. 98. I. 268) entdeckten natürlichen Milchenzyme eine Rolle zu spielen. Die Milchsäurefermente können auch ohne Hilfe der natürlichen Milchenzyme das Caseïn im Käse l. machen. Vf. konnte vorläufig nicht feststellen, wie viel bei dem Löslichwerden des Caseïns im normalen Käse der Einw. der Milchsäurefermente und wie viel der Einw. der natürlichen Milchenzyme zuzuschreiben

war. Der Grund, warum gerade die nicht mit Milchsäurefermenten geimpften Käse aus pasteurisierter Milch am meisten l. N. enthalten, liegt nach Vff. darin, dafs solche Käse nicht so sauer werden, wie Käse, in welchen Milchsäurefermente sich stark entwickeln, und dafs sowohl die Milchsäurefermente, als auch die natürlichen Milchenzyme in ihrer peptonisierenden Wirkung durch S. abgeschwächt werden. Auch mögen die in den Kontrolkäsen sich öfters entwickelnden verflüssigenden Bakterien an der vermehrten Löslichmachung des Caseïns sich gleichfalls beteiligen.

Es folgen die Verss. mit Käse, die aus pasteurisierter Milch im Grofsbetriebe hergestellt waren. Während der aus nicht pasteurisierter Milch bereitete Käse in jeder Beziehung normal war, konnte dies für Käse aus pasteurisierter Milch nicht gesagt werden. Es scheint also die Pasteurisiertemperatur das Casein so zu verändern, dafs mit Bezug auf Konsistenz des Teiges und Lochung ein normaler Hartkäse aus pasteurisierter Milch nicht hergestellt werden kann. Tyrothrix-Bacillen vermochten anscheinend die Qualität des Käses nur zu verschlechtern. Auf ziemlich gleicher Stufe unter einander standen zwei mit Milchsäurefermente geimpfte Käse, sowie ein gleichzeitig mit diesen und Tyrothrix tenuis geimpfter. Besser fiel noch ein mit Naturlab hergestellter Käse aus. (Forts. folgt.) (Landw. Jahrb. Schweiz. **13**; Milch-Ztg. **28**. 773—75. 790—91. 9/12. und 16/12. 1899.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

A. Tschirch, *Notiz über den Rhabarber und seine wirksamen Bestandteile.* O. HESSE hat in seiner letzten Mitteilung (LIEBIG's Ann. **309**. 32; C. **99**. II. 998) festgestellt, dafs zwischen chinesischem Rhabarber einerseits und österreichischem und englischen Rhabarber andererseits insofern ein Unterschied besteht, als die Stammpflanze des chinesischen Rhabarber kein Rhaponticin produziert. Er folgert hieraus, das der chinesische Rhabarber nicht von Rheum palmatum, wie TSCHIRCH und ÖSTERLE angeben, abstamme, sondern von Rheum officinale, und der englische dagegen Rheum palmat. Diese Folgerung ist unrichtig; der englische Rhabarber besteht vorwiegend aus Rhizomstücken von Rheum Rhaponticum und officinale. Die Frage der Abstammung der verschiedenen Rhabarbersorten läfst sich überhaupt sicher nur durch vergleichende chemische Unters. der Rhizome entscheiden.

HESSE „glaubt ferner der Hypothese von TSCHIRCH, wonach die purgierende Wirkung der Rhabarber auf einem Gehalt an Oxymethylanthrachinonderivaten beruhe, entgegentreten zu müssen“, und behauptet weiter, die Chrysophansäure wirke anders auf den Darmtraktus als Rhabarber. Hierzu bemerkt Vf., dafs die Abführwirkung der Chrysophans. von AWENG (Schweiz. Wchschr. Pharm. **1898**. Nr. 40) nachgewiesen worden ist, und dafs die Abführwirkung gewisser Drogen, wie aus seiner Theorie der organ. Abführmittel (Schweiz. Wchschr. Pharm. **36**. 237; C. **98**. II. 303) deutlich hervorgeht, weniger dem Gehalt der Drogen an freien Oxymethylanthrachinonen, sondern in erster Linie an glukosidischen Körpern zukommt, welche im Darm gespalten werden, und deren Spaltungsprodd., besonders das Emodin, einen Reiz auf die Darmwand ausüben. (Arch. der Pharm. **237**. 632—37. 28/11. [8/11.] 1899. Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

S. Fränkel, *Theorie der Arzneimittelsynthese.* Die Wirkung eines Arzneimittels wird nach der Ansicht des Vf.'s durch einen im Organismus sich vollziehenden Abbau desselben bedingt. Arzneimittel, welche völlig verbrannt werden, wirken kaum, ebenso wenig wie die, welche unverändert durchgehen. Demnach hängt die Wirkung von einer bestimmten Resistenz des Moleküls ab, welches andererseits nicht unangreifbar sein darf. Die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der Wirkung ergeben sich u. a. daraus, dafs aus verschiedenartig wirkenden Körpern

durch gleichartige chemische Veränderungen Substanzen mit gleicher Wirkung erhalten werden. So entstehen durch Anlagerung von Methyljodid an verschiedene Alkaloide mit tertiär gebundenem N, z. B. Strychnin und Cocaïn, Körper von einheitlicher, curareartiger Wirkung.

Vf. erläutert am Chinin eine Reihe von Regeln, welche für die Arzneimittelsynthese von Wichtigkeit sind, unter Zugrundelegung der hypothetischen Chininformel von Miller und Rhode. Die Methoxylgruppe des Chinins, die dem gegen Malaria weniger wirksamen Cinchonin fehlt, kann nur dazu dienen, den gesamten Atomkomplex zur spezifischen Wirkung zu bringen, da der Alkyloxygruppe keineswegs eine spezifische Wirkung gegen Malaria zukommt. Nicht der Chinolin-, sondern der Loiponrest ist der wirksame Anteil des Chininmoleküls. Es ist bekannt, daſs hydrierte Basen viel intensiver wirken, als nicht hydrierte, und zwar um so intensiver, je mehr H aufgenommen wird. Ein weiterer Beweis für die Unwirksamkeit des Chinolinrestes ist das mit Chinin isomere Chinotoxin, dessen Loiponring gesprengt ist. Dieses besitzt keine antipyretische Wirkung mehr, sondern ist in dieser Hinsicht dem Digitoxin sehr ähnlich. Der Vinylrest des Chinins scheint dessen Eigenschaft als spezifisches Protoplasmagift zu bedingen, da merkwürdigerweise alle Körper mit doppelter Bindung besondere Beziehungen zum Protoplasma zeigen. Während z. B. das Cholin ungiftig ist, ist die Vinylbase, das Neurin, ein starkes Gift.

Die nächsten Ausführungen des Vf.'s betreffen die Synthesen in der Gruppe des Acetanilids. Da dieses durch den Organismus in p-Amidophenol verwandelt wird, so benutzte man letzteres als Ausgangsmaterial und stellte aus ihm das Phenacetin dar. Die geringe Löslichkeit des Phenacetins veranlaſste die Darst. des Laktophenins. Während das Acetanilid zwar antipyretisch wirkt, zugleich aber die Blutkörperchen zerstört, zeigen die p-Amidophenolderivate letztgenannte Eigenschaft nicht. Man kann also das p-Amidophenol durch Acetylierung u. Alkylierung entgiften. In noch stärkerem Maſse gelingt dieses, wenn man die Schwefelsäure- oder Carboxylgruppe einführt, wie sich das beim Phenol, noch besser aber beim Morphin zeigt. Die Einführung von Alkylresten in das Morphin bewirkt die Aufhebung der Schlafwirkung; das Mono- und Diäthylmorphin z. B. wirken hustenstillend, ohne narkotisch zu sein. Das Vorhandensein zweier Methoxylgruppen im Brucin, welche dem Strychnin fehlen, bewirken, daſs das Brucin nur $^1/_{50}$ so stark krampferregend ist, wie das Strychnin. Dieses beweist, daſs die Einführung von Alkyl- oder Säureresten in die OH-Gruppe des Morphins keineswegs die Beziehungen zum Rückenmark herstellt, sondern vielmehr den Angriffspunkt für die schlafmachende Wirkung verschlieſst und so die strychninähnliche Funktion zur Wirkung kommen läſst. Vf. erwähnt zum Schluſs, daſs alle Ammoniumverbb. auf die Endlappen der motorischen Nerven wirken, daſs dies aber auch bei Verbb. von ganz anderer Zus., z. B. beim Campher, der Fall ist, woraus folgt, daſs verschiedene Gruppierungen an ein und derselben Gewebestelle den gleichen Effekt erzielen können. (Pharm. Post **32**. 659—60. 675—76 und 691—92. 26/11. 3/12. und 10/12. 1899. Wien.) Düsterbehn.

J. Altschul, *Tanocol.* Vf. macht darauf aufmerksam, daſs die Erfindung des Tanocols von ihm und nicht, wie Eichengrün (S. 144) angegeben hat, von Limpach stamme. Ferner würde das Tanocol nicht durch dieselbe Behandlung der Tanningelatinefällung erhalten, welche zur Darst. des Tannalbins aus der Tannineiweiſsfällung dient. Während letzteres Prod. erst durch Erhitzen auf höhere Temperatur eine mäſsige Resistenz gegen Magensaft erlange, besitze die Gelatinefällung schon im lufttrocknen Zustande eine sehr hohe Resistenz gegen Pepsinsalzs., so daſs es genüge, das Tanocol einfach bei 100° zu trocknen. (Vergl. nachst. Ref.) (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1221—22. 12/12. 1899.) Düsterbehn.

A. Eichengrün, *Erwiderung auf vorstehende Berichtigung.* Vf. führt aus,

dafs er nicht gesagt habe, dafs „Tanocol durch dieselbe Behandlung der Tannin gelatinefällung erhalten würde, welche zur Darstellung des Tannalbins“ dient, sondern dafs Tanocol „wie Tanalbin durch Erhitzen des Tannineiweifsnd., durch gleiche Behandlung — also durch Erhitzen — der Tanningelatinefällung entstanden sei.“ Er weist durch die deutschen und englischen Tannalbin- und Tanocolpatente nach, dafs ein Erhitzen der Tanningelatinefällung thatsächlich stattfindet, und dafs zwischen dem Tannalbin- und Tanocolverf. de facto nur ein Temperaturunterschied von 10° liegt, der aber um so weniger ins Gewicht fällt, als nach dem englischen Patent das Tannalbin auch ohne jede Erhitzung, lediglich durch Härten des Tannineiweifsnd. mit A. dargestellt werden kann. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1222. 12/12. 1899.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel, *Arsycodile* nennt F. UHLMANN-EYRAUD in Genf seine Kakodylpräparate mit einem Gehalt von 0,025 g Kakodyls. oder Natriumkakodylat. — *Chloretone* ist *tertiärer Trichlorbutylalkohol*, der von HOUGHTON und ALDRICH als Analgeticum und Hypnoticum empfohlen wird. — *Guajaform und Kreosoform*-Brissonet sind identisch mit *Geoform u. Kreoform* (C. **98**. II. 553). Das Guajaform = *Methylendiguajakol*, $(CH_3O)(OH)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)(OCH_3)$, ist ein gelbes, geschmack- und anfangs auch geruchloses, später vanilleartig riechendes Pulver, unl. in W. und Ä., l. in A. und Ätzalkalien. Das Kreosoform ist ein grüngelbes, an der Luft sich allmählich rein gelb färbendes Pulver, in chemischer und physikalischer Beziehung dem ersteren analog. — *Spleniferrin* ist ein von M. GLAASZ in Rathenow in den Handel gebrachtes, aus getrockneter Milzpulpa des Rindes hergestelltes Präparat, dessen Wirkung durch einen entsprechenden Zusatz von an Eiweifs gebundenem Eisenoxydul erhöht wird. Bei der Unters. der Milzpulpa fand H. NASSE bei älteren Rindern u. Pferden fast 5 % Fe, ungefähr dreimal mehr, als bei jüngeren Tieren, u. zwar in Form von Eisenoxyd und durch Schwefelammon nachweisbarem Albuminat. (Pharm. Ztg. **44**. 889. 13/12. 1899.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. R. Mallet, *Über Sulfate von der Form $2MSO_4 \cdot R_2SO_4$, besonders diejenigen von isometrischer Krystallisation.* Bei einer Unters. des Langbeinits, $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, von Punjab (Min. Mag. 1899. **12**. 159) bemerkte Vf., dafs das Mineral, welches bei Rotglut schmilzt, beim Erkalten zu einer mehr oder weniger deutlich krystallinischen M. erstarrt. Diese Beobachtung legte den Gedanken nahe, dafs das Mineral künstlich durch Schmelzen von Kalium- und Magnesiumsulfat dargestellt werden könne. Die krystallinische Masse, welche beim Erkalten resultiert, enthält besonders in den Höhlungen reichlich oktaedrische Krystalle von manchmal über 1 mm Durchmesser. Da es wahrscheinlich erschien, dafs andere Salze von ähnlicher Konstitution auf demselben Wege darstellbar seien, hat Vf. folgende Sulfate von isometrischer Symmetrie dargestellt: $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$; $K_2SO_4 \cdot 2ZnSO_4$; $K_2SO_4 \cdot 2MnSO_4$; $K_2SO_4 \cdot 2NiSO_4$; $K_2SO_4 \cdot 2CoSO_4$; $Rb_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$. Es werden Winkelmessungen der Krystalle und Analysen der Salze gegeben u. ihre Zers. unter Absorption von W. studiert. Auch gemischte Krystalle von isometrischer Symmetrie, welche mehr als zwei der obigen Metalle enthalten, wurden dargestellt, ebenso verschiedene anisotrope Salze, welche noch nicht näher untersucht sind. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 227.) POSNER.

J. M. van Bemmelen, *Über das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung von Eisenanhäufungen in und unter Mooren.* Unter Mitwirkung von **C. Hoitsema** u. **E. A. Klobbie.** In der vorliegenden, umfangreichen Abhandlung berichtet Vf. über Unterss. der Eisenanhäufungen in und unter Mooren oder moorigen Basen an

drei Orten im niederländischen Diluvium und vergleicht sie mit einer ähnlichen B. in den Niedermooren von Mecklenburg. Dabei ist auf die Umgebung, die Lage, den Bau und die Zus. des Moores, der Eisenanhäufungen und des Bodenw. Rücksicht genommen. — Die Abhandlung zerfällt in folgende Abschnitte: I. Einleitung. II. Die Zus. der BB. von Eisenspat, Eisenoxyd und Vivianit in u. unter Moorschichten, mit den Unterabteilungen: A. Eisenspat, B. Eisenocker ohne krystallinischen Eisenspat, C. Vivianit, D. Zus. der Eisenanhäufungen in den Mooren im allgemeinen, E. Das Quellw. zu Ederveen. III. Die chemischen Rkk. IV. Die Eisenanhäufungen in den Niedermooren unter Hochmooren von Drenthe (Emmer Compascuum), mit den Unterabteilungen: A. Die Lage, B. Bau des Moores, C. Die Dargschicht, D. Lage, Verbreitung u. Zus. der Nester, E. Vers. zur Erklärung der B. der Nester im E. C. V. Eisenspat und Vivianit in den Wiesenmooren von Mecklenburg. VI. Die Eisenanhäufungen unter Mooren oder moorigen Wiesen im niederländischen Diluvium, mit den Unterabteilungen: A. Raseneisenstein mit krystallinischem Eisenspat und B. die Raseneisensteinbb. unter Mooren ohne krystallinischen Eisenspat.

In den Niedermooren sind Nester gefunden worden, die mit amorphem Ferrocarbonat gefüllt sind und zugleich etwas krystallinischen Eisenspat und Vivianit enthalten. Nach den gesamten Beobachtungen ist ihre B. am wahrscheinlichsten durch die Annahme zu erklären, dafs ein eisenhaltiges Bodenw. in Gruben und Wasserläufen während der B. des Moores stagniert und Eisenoxyd abgesetzt hat, welches nachher zu Ferrocarbonat reduziert wurde. Die Anhäufungen unter einem Moore oder moorigen Rasen (Raseneisenstein) bestehen in einer Ablagerung von Eisenoxyd in diluvialen Sand unter dem Moore in niedrig gelegenen Bruchländern, an Stellen, wo Quellen von eisenhaltigem Grundw. liegen, und wo das Ferrocarbonat beim periodischen Steigen und Fallen des W. zugeführt und als Eisenoxyd abgesetzt wird. Es sind Stellen gefunden, wo dieser Raseneisenstein neben Eisenoxyd mikrokrystallinischen Eisenspat und Vivianit enthält. Der Bau und die Zus. desselben sind genau beschrieben, doch bleibt die Ursache dieser Abweichung von dem erstgenannten Raseneisenstein unerklärt. Wahrscheinlich ist der mikrokrystallinische Eisenspat unmittelbar zur Ablagerung gekommen und der Vivianit in den meisten Fällen aus dem Eisenspat entstanden. Der Vivianit, auch die sogenannte erdige Varietät, ist stets krystallinisch angetroffen worden. Über die Oxydation des Vivianits unter Beibehaltung der krystallinischen Struktur wurden einige Beobachtungen gesammelt.

Aus der Betrachtung der chemischen, physikalischen und biologischen Rkk., die bei diesen BB. stattfinden oder stattfinden können, hat sich im Zusammenhang mit den gemachten Beobachtungen ergeben, dafs dieselben noch sehr unvollständig bekannt sind. Für eine bessere Erklärung der Prozesse würde es notwendig sein, die BB. zu beobachten und denselben nachzuspüren, während sie in der Natur unter bestimmten Umständen stattfinden. — In einem Anhang macht der Vf. einige Angaben über die Bestimmung der l. Kiesels., des W. und des Humus in Raseneisenstein. — Im Text der Abhandlung befinden sich 11 Figuren uud eine Karte. (Z. anorg. Ch. **22**. 313—79. 12/12. 1899.) Düsterbehn.

G. Tschermak, *Über das Mischungsgesetz der Turmaline.* Auf Grund der Arbeiten von Riggs u. Wülfing hat man die Turmaline als isomorphe Mischungen von zweierlei Silikaten zu betrachten $Si_{12}B_6Al_{16}Na_4H_8O_{63}$(Tu) u. $Si_{12}B_6Al_{10}Mg_{12}H_6O_{63}$ (Tm)(Al durch Fe, Mg durch Fe, Mn, Ca ersetzbar). Hiernach ist der Turmalin von Snarum ($Tu_{11}Tm_{14}$) der von Alabaschka ($Tu_{59}Tm_{39}$), der von Piedra blanca ($Tu_{59}Tm_{38}$) etc. Für Si und B ist hierbei 2Si:B angenommen. Später machte Vf. darauf aufmerksam, dafs in jenen beiden Verbb. eine Gruppierung vorgenommen werden kann, die einen Teil als Borat, den anderen als ein wohlbekanntes Silikat darstellt;

$Si_{12}B_6Al_{16}Na_4H_8O_{63} = B_6Al_4O_{15}\cdot 4(Si_2Al_3NaH_2O_{12}) = $ Tu.
$Si_{12}B_6Al_{10}Mg_{12}H_6O_{63} = B_6Al_4O_{15}\cdot 2(Si_3Al_3H_3O_{12}\cdot Si_3Mg_6O_{12}) = $ Tm.

$Si_3Al_3NaH_2O_{12}$ ist Paragonit und entspricht dem Muscovit $Si_3Al_3KH_2O_{12}$, das zweite entspricht dem idealen Meroxen, $Si_3Al_3H_3O_{12}\cdot Si_3Mg_6O_{12}$, wenn man davon absieht, dafs im Meroxen H z. T. durch K ersetzt ist. Hierdurch ist auf den innigen Zusammenhang des Turmalins und Glimmers hingewiesen, wie denn ersterer auch in Erugtivpesteinen und Gneifsen etc. die Rolle des letzteren spielt und in diesen übergeht. Ein talkähnliches Mineral, Pseudomorphose nach Turmalin, von Hebron hatte die Zus. von Muscovit und eine Pseudomorphose von Rumford war Muscovit mit einem Überschufs von 16% SiO_2. Ausdrücklich verwahrt sich Vf. dagegen, dafs mit jener Gliederung der Turmalinformel der atomistische Bau dieser komplizierten Verb. erraten sein solle. Indem jetzt Vf. in den von Penfield und Foote (Am. J. Science, Silliman [4] **7**. 97; C. **99**. I. 896 u. II. 490) veröffentlichten Analysen des Turmalins von Haddam Neck u. dessen von De Kalb die Quotienten für Fe, Mn, Ca, Mg, unter Mg vereinigt, ebenso die für Na, Li, K, endlich die für H u. F, erhält er durch Berechnung auf Grund der nämlichen Gliederung für den ersten $Tu_{44}Tm_7$, für den zweiten $Tu_{18}Tm_{67}$, u. zwar ist die Übereinstimmung mit den Analysenzahlen eine sehr befriedigende. Penfield und Foote suchten die Turmaline als Verbb. der S. $Si_4B_2Al_3H_{11}O_{21}$ zu deuten, deren H zum gröfsten Teile durch 1-, 2- und 3-wertige Metalle ersetzt würde, dem gegenüber ist zu betonen, dafs es sich bei den Turmalinen mit ihrer kontinuierlichen Änderung in der Zus. naturgemäfs blofs um isomorphe Zumischung nicht um Substitution handeln kann. Bezüglich der nicht dem Gesetze Tu_xTm_y entsprechenden Turmaline kam Vf. auf die Vermutung, es möchte aufser den beiden genannten Verbb. darin noch eine 3. enthalten sein, die dem Phlogopit entspräche. Der ideale Phlogopit hat die Zus. $Si_3Al_3H_4O_{11}\cdot Si_3Mg_6O_{12}$, demnach hat das 3. Mischungsglied die Zus. $B_6Al_4O_{15}.2(Si_3Al_3H_4O_{11}.Si_3Mg_6O_{12}) = Si_{12}B_6Al_8Mg_{12}H_8O_{61}$, und die Turmaline sind isomorphe Mischungen folgender Verbb.

$Si_{12}B_6Al_{16}Na_4H_8O_{63} = $ Tu.
$Si_{12}B_6Al_{10}Mg_{12}H_6O_{63} = $ Tm.
$Si_{12}B_6Al_8Mg_{12}H_8O_{61} = $ Tn.

Von den neueren Analysen lassen sich vier nicht auf die ersten beiden genannten Verbb. zurückführen, dieselben werden aber nun in durchaus befriedigender Weise unter der Annahme, dafs das Titan als Ti_2O_3 vorhanden ist, zu folgenden Mischungen: Pierrepont Tu_1Tn_3, Gouverneur Tu_1Tn_2 (falls Titanitbeimengung angenommen wird Tu_3Tn_{11}), Monroe $Tu_5Tm_3Tn_3$, Tamatawe $Tu_7Tm_5Tn_3$. Gegenüber Clarke (Am. J. Science, Silliman [4] **8**. 111—21; C. **99**. II. 787), der im Turmalin sieben verschiedene Verbb. zusammentreten läfst, oder unter der Annahme von 3 Formeln den H durch Al, Mg, Na, den H_2 durch AlOH substituieren mufs, betont Vf. in einem Schlufswort, dafs damit kaum eine Vereinfachung erkennbar würde. (Tschermak's Mitt. **19**. 155—64). Hazard.

O. **Mügge**, *Künstlicher Korund*. Bei der von Goldschmidt (Liebig's Ann. **301**. 19; C. **98**. I. 1183 u. II. 84) angegebenen Methode zur Darst. schwerflüssiger Metalle durch Reduktion der Metalloxyde mittels metallischen Al, hat sich gezeigt, dafs geschmolzene Thonerde mit Leichtigkeit als Korund krystallisiert, obwohl die Thonerdeschlacke dabei in wenigen Stunden sich von ca. 3000° abkühlt. Die entstehenden Krystalle bilden bis 1 cm breite, meist allerdings dünne Tafeln nach (0001), hier und da mit Randflächen (10$\bar{1}$1). Die Farbe ist gelbgrau. Bei der Darst. des Chroms resultierten tief bläulichrote, meist dünne hexagonale Tafeln und aus aneinandergereihten spitzpyramidalen Krystallen bestehende, 5—6 mm lange Spiefse. An diesen künstlichen, lebhaft pleochroitischen, zuweilen ungleichmäfsig gefärbten „Ru-

binen“ stellte Vf. die Härte klarer Sapphire fest, während GOLDSCHMIDT dieselben noch Bordiamanten ritzen sah. Zur Darstellung dieser künstlichen Korunde bedarf es der Mitwirkung von Mineralisatoren nicht. (TSCHERMAK's Mitt. **19**. 165—66; Königsberg i. Pr.). HAZARD.

F. Becke, *Whewellit von Brüx.* Beim Abteufen eines Luftschachtes zwischen Kopitz und Kommerbunsch wurde auf Klüften von thonigem, dem Hangendletten des Braunkohlenlagers eingelagertem Sphärosiderit Whewellit angetroffen, der aus wasserhellen, bis 1 cm grofsen, ziemlich flächenreichen, meist verzwillingten Krystallen bestand. (TSCHERMAK's Mitt. **19**. 166.) HAZARD.

O. Mügge, *Über Pseudomorphosen von Cölestin nach Fasergips.* Der Cölestin von Dornburg bei Jena hat bisher als faserige Form des Cölestins analog dem faserigen Gips etc. gegolten. Jetzt stellt sich heraus, dafs derselbe gar nicht aus faserigem Cölestin, sondern vielmehr aus körnigen, absolut nicht durch die Fasern begrenzten oder danach orientierten, einheitlich spaltenden Individuen besteht. Zweifellos liegen also Pseudomorphosen vor. Das ursprüngliche Mineral ist nicht mit absoluter Sicherheit festzustellen, doch ist kaum zu bezweifeln, dafs dasselbe Gips gewesen ist. Vollkommen analog verhielt sich ein Vorkommnis von Frankstown in Pennsylvanien. Zwei andere ähnliche Stücke von New-York und Kirchberg an der Jagst waren überhaupt kein Cölestin, sondern Kalkspat. Ferner zeigte sich, dafs typische Kegelkalke, Tutenmergel, nicht aus faserigem, sondern aus körnigem Kalk bestanden, so dafs auch bei diesen bisher rätselhaften Gebilden vielleicht an Pseudomorphosierung von vielfach geknicktem Fasergips zu denken ist. (N. Jahrb. f. Mineral. **1899**. II. 187—88.) HAZARD.

F. Katzer, *Über die rote Farbe von Schichtgesteinen.* W. SPRING betonte (N. Jahrb. f. Mineral. **1899**. I. 47; C. **99**. I. 228), es sei zwar allgemein bekannt, dafs die Rotfärbung von Gesteinen durch Eisenoxyd bewirkt werde, doch wisse man nicht, wie die Deshydratisierung der wasserhaltigen Eisenverbb. vor sich gehe, als einziges Mittel für diesen Vorgang sei eigentlich blofs die Calcination bekannt. Dem gegenüber bemerkt Vf., er habe bereits an zwei Stellen (PETERMANN's Geograph. Mitt. Mai 1897; Österr. Z. Berg-Hütt. **1898**. No. 4) eine natürliche Erklärung der Rotfärbung limnischer und litoraler Schichtgesteine nach Beobachtungen im tropischen Brasilien gegeben und wolle darauf noch einmal eingehen. Jenes Land wird zum grofsen Teile, und zwar besonders charakteristisch im unteren Amazonasgebiete von mehr oder minder intensiv roten Thonen und Sandsteinen bedeckt, welche gewöhnlich dem Tertiär zugerechnet werden, richtiger aber wohl alluvialen oder höchstens diluvialen Alters sind. Unter denselben herrscht ein eigentümlicher, bald fein-, bald grobkörniger Eisensandstein (der Parastein) vor, der selten zusammenhängende Lagen, meist vielmehr mehr oder minder grofse bis gigantische, durch eine locker sandige oder sandig thonige Zwischenmasse getrennte Blöcke bildet. Das Bindemittel dieses längs des Stromes vielfache Aushöhlungen und Auswaschungen aufweisenden Sandsteins ist tief kirschrot oder violettrot, seltener zinnoberrot, hämatitisch, gewöhnlich feinkörnig krystallinisch, seltener schuppig, am seltensten erdig und ist meist sehr reichlich vorhanden. In der Nähe der Tagesoberfläche wird durch Limonitisierung die Farbe blafs, braun und gelb, das rote Eisenoxyd wird also durch die gewöhnlichen subäolischen Verwitterungseinflüsse zu gelbem Eisenhydroxyd. Das Umgekehrte findet statt, wo Gesteine, die unter Wasserbedeckung mit Eisenhydroxyd durchsetzt wurden, trocken gelegt und der intensiven Licht- u. Wärmeeinwirkung der direkten Sonnenstrahlung ausgesetzt werden. Dies geschieht überall längs der Flüsse in der Übergangsperiode von der Regen- zur Trockenzeit. Aus dem eisendicarbonathaltigen W. scheiden sich während der Inundation humussaure Eisenverbb. u. Raseneisenstein

ab, bei sinkendem Wasserstande werden die entstandenen Eisengesteine bloſsgelegt, durch die Sonnenbestrahlung färbt sich die Oberfläche bald rot, und die Hämatitisierung dringt dann mit der fortschreitenden Austrocknung in die Tiefe. Der Prozeſs ist also derselbe wie bei der Calcination, es lieſsen sich aber an den direkt untersuchten Stellen nie mehr als 42° Bodentemperatur konstatieren, folglich kann der Vorgang bloſs auf dem Zusammenwirken der Luftfeuchtigkeit, der Wärme und des intensiven Lichts beruhen. Man kann sich wohl denken, daſs unter dem Einfluſs der Erosion, Deflation und wiederholten Inundation auf diese Weise intensiv rote, echte Eisensandsteine entstehen können. Wittstein hat (Vierteljahrsschrift für Pharmazie **1.** 275) dargethan, daſs Eisenoxydhydrat auch unter Wasserbedeckung, sobald es mit anderen Körpern keine Verb. eingeht, allmählich sein Konstitutionswasser verliert, die gleichmäſsige Wärme und tief in die Gewässer eindringende Lichteinwirkung unter den Tropen mag diesen Vorgang befördern, und da in den früheren Epochen allenthalben ein dem jetzigen tropischen ähnliches Klima geherrscht hat, kann man wohl in der geschilderten Weise die Rotfärbung aller limnischen und brackischen Formationsglieder erklären. (N. Jahrb. f. Mineral. **1899**. II. 177—81.)

Hazard.

W. C. Brögger, *Die Eruptivgesteine des Kristianiagebietes. III. Das Ganggefolge des Laurdalits.* Zur Beschreibung des Laurdalits (Tschermak's Mitt. **16**) wird bemerkt, daſs Sodalith nicht so reichlich vorhanden ist, als früher angegeben wurde. Das Gestein zerfällt in einen Haupttypus (1.) mit groſsen, annähernd parallelen Rhombenfeldspaten, einen damit verbundenen, chemisch nicht unterscheidbaren, anscheinend jüngeren, kleinkörnigen Lientypus und einen Olivinlaurdalit, der so zurücktritt, daſs 1. als Zus. des ganzen Gesteins gelten kann, dem das Mineralgemisch 1a. entspricht, während 1b. die Olivinlaurdalitmischung repräsentiert. Gegenüber anderen Nephelinsyeniten ist der höhere Ca- und Mg-Gehalt, sowie das Vorwiegen des Na gegenüber K (2,5 : ca. 1) charakteristisch, dagegen zeigt sich groſse Verwandtschaft zum Laurkivit, und zwar würde die Mischung nach den MM. der Laurdalite, Glimmersyenite und Pulaskite die Laurkivitzus. geben, wobei die ersten einem an Na, die zweiten einem an Ca, Fe und Ti, die dritten einem an Mg, Ca und Fe angereicherten Teilmagma entsprächen. Aus einem ähnlichen, nur stärker differenzierten Teilmagma scheint das Laurdalitganggefolge hervorgegangen zu sein, u. zwar nimmt der Grad der Differenzierung mit der abnehmenden Gangmächtigkeit zu. Solche Ganggesteine sind: *Camptonite* und *Proterobase*. Pyroxeneinsprenglinge u. pseudomorphosierte Olivine liegen in einer Grundmasse von barkevikitischen Hornblendenadeln und breiten Tafeln basischen Andesins. 2. entspricht der Mischung 2a. und läſst auf die ursprüngliche Zus. 2b. schlieſsen. — *Farrisit* besteht aus Mg-reichem Barkevikit ($^1/_3$), Augit ($^1/_4$), Lepidomelan (5%), Erze etc. (3%), Zersetzungsprodd. des Olivins einem melilithähnlichen Mineral ($^1/_3$) (Natronmelilith). Das Gestein besitzt Zus. 3. — *Bronzitkersantit.* Schüppchen von verzwillingtem Lepidomelan, saurer, kalihaltiger Plagioklas, Augit (diallagähnlich mit grünen Hornblenderändern), Bronzit, titanreiches Erz. Gesteinszus. 4. (dazu 4a.). Es ist ein Grenzglied zu den Monchiquiten. Chemisch, mineralisch und strukturell durchaus übereinstimmende Gesteine von Toftenholmen gehören zu den Essexiten und beweisen, daſs verschiedenartige Magmen völlig übereinstimmende Differentiationsprodd. liefern können. — *Heumit* (5., bezw. 5a.). Die Hornblende (6.) weicht von der basaltischen durch höheren Ti- u. Alkaligehalt ab u. bildet auch optisch ein Zwischenglied zum Ainigmatit. Neben der Hauptmasse des für ein so basisches Gestein recht sauren Feldspats (7.) sind noch saurere und basischere Mischungen vorhanden. Das allotriomorph-körnige Gestein nähert sich, abgesehen vom niedrigeren Wassergehalt, dem Monchiquit von Santa Cruz u. mag sein W. vielleicht durch langsamere Abkühlung eingebüſst haben. Heumit von Brathagen ist feinkörniger, mehr idiomorph (8.). Nach 8a. tritt

Plagioklas hier sehr zurück, Nephelin fehlt, dagegen ist etwas Cancrinit, daneben Ägirindiopsid vorhanden. Vf. stellt den Heumit zwischen die Natronminetten und Camptonite, chemisch steht er vielleicht den camptonitischen Tinguaiten aus Portugal am nächsten. Im Salband (9., bezw. 9a.) findet umgekehrt wie gewöhnlich eine Anreicherung an SiO_2, Alkalien und Thonerde statt, das Gestein wird dadurch sölvsbergitähnlich. — *Natronminetten* sind den gewöhnlichen entgegengesetzt reicher an Na, als an K, sie sind überhaupt alkalireicher und so sehr charakteristische Laurdalitbegleiter. Zu den meist allotriomorph-körnigen, einschlufsreichen Feldspaten (Natronorthoklas und = mikroklin) gesellen sich Fe- und Ti-reicher Lepidomelan, Ägirindiopsid, Erze etc. (10. u. 10a. Brathagen, 11. und 11a. Häö). — Von den Gesteinen der Grorudit-Tinguaitserie gehören die quarzfreien u. zum Teil sogar nephelinführenden Grorudite, ebenso wie die Nephelinrhombenporphyre u. Nephelinporphyre zur Gefolgschaft der Laurdalite (vgl. N. Jahrb. f. Mineral. **1896**. I. 54; **1892**. I. 296). — Von Foyaiten, also normal zusammengesetzten, granitisch-körnigen, bezw. trachytoid istruerten Nephelinsyeniten, sind in bis mehrere 100 m mächtigen Gängen entwickelt: die *Ägiringlimmerfoyaite* (12., 12a.) und die *Ägirinkatoforitfoyaite* (13., 13a.), so bezeichnet nach der Natur des dunklen Gemengteiles. — *Hedrumite* sind nephelinarme (zugleich fast sodalithfreie) Übergangsgesteine zwischen typischen Foyaiten u. trachytoiden Alkalisyeniten. — Von *Bostoniten* mit vor Mikroklin vorherrschendem Albit giebt 16., bezw. 16a. ein typisches Beispiel. Von den den Bostoniten zum Teil sehr nahe stehenden *Lindöiten* sollen nur die erheblich saureren diesen Namen behalten. Andererseits sind noch die unzähligen, die Essexite von Gran begleitenden Gänge als *Kalkbostonite* oder *Maenaite* wegen des Ca-Reichtums von den Bostoniten abzutrennen (17.). Ihre porphyrischen Ausbildungen, *Osloporphyre* (18.), haben $K_2O : Na_2O : CaO$ etwa gleich 0,24 : 1 : 6,5 gegenüber 0,69 : 1 : 0,22 bei den typischen Bostoniten. — *Syenitaplite*, den *Lestiwariten* Rosenbusch's vollkommen entsprechend, bilden stets nur schwache Gänge und sind primär allotriomorph (nach Vf. autallotriomorph im Gegensatz z. B. zu den panidiomorphen Minetten) (19., 19a.). — War das Hauptmagma überhaupt annähernd homogen und mit seinem Ganggefolge genetisch verknüpft, dann können die Gesteinsunterschiede nur durch Magmaspaltungen oder durch Beimischung fremder Substanz erklärt werden. Vf. entscheidet sich für die erstere Annahme. Da aschiste Ganggesteine nicht vorkommen, sind zunächst zwei Ganggruppen zu unterscheiden: 1. melanokrate (Rosenbusch's Lamprophyre), an Pyroxen, Hornblende oder dunklem Glimmer angereicherte; 2. leukokrate, an Alkalien und Thonerde angereicherte (zum Teil Rosenbusch's Aplite). Abgesehen von den nahezu aschisten, wenig differenzierten Nephelinrhombenporphyren, läſst sich das Ganggefolge weiter gliedern, wie folgt:

1. Melanokrate:

a. calcioplete (Quotient für $CaO > Na_2O + K_2O$)	b. alkaliplete ($CaO \leqq Na_2O + K_2O$)
Camptonit, Farrisit	
Bronzitkersantit, Monchiquit	Heumit
Kersantit	Natronminetten
Vogesit	

2. Leukokrate:

a. natrioplete ($SiO_2 < 6 R_2O, Na_2O + K_2O =$ 6 bis 17 CaO)	b. oxyplete ($SiO_2 \geqq 6 R_2O \cdot Na_2O + K_2O =$ ca. 12 CaO)
Nephelinporphyre	
Tinguaite und basische Sölvsbergite	saure Sölvsbergite
Foyaite	Bostonite
Hedrumite	Lestiwarite.

Auf die Erörterung der Differentiationsvorgänge mufs hier verzichtet werden, nur sei darauf hingewiesen, dafs Vf. die Existenz einiger der „Kerne“ ROSENBUSCH's bezweifelt, auf der anderen Seite noch manche andere für notwendig erachtet und schliefslich meint, die „Kerne“ seien aller Wahrscheinlichkeit nach dieselben Verbb., welche in den Mineralgemengteilen der Eruptivgesteine wiederkehren. BECKER gegenüber hält der Vf. an der allgemeinen Verbreitung der Differentiationserscheinungen fest, da man durch „Mischungen“ sicher nicht das Vorkommen von Gängen auf kilometerlangen Erstreckungen mit saurer Gangmitte und basischen Salbändern, sowie ferner das Verhältnis von Grenzfazies und Ganggefolge zum Hauptgestein ererklären könne. Ebenso wenig befriedigend sei MICHEL-LEVY's neueste Mischungs- und Entmischungshypothese, und statt der nach diesem Autor zu erwartenden Eruptionsfolge sei vielfach gerade die umgekehrte, nämlich von basischen Gesteinen zu stetig saureren vorhanden. Am wahrscheinlichsten dürfte es sich bei den Spaltungsprodd. um Konzentrationen gewisser Bestandteile längs der Abkühlungsflächen handeln und die Konzentrationsfolge dabei der gewöhnlichen Krystallisationsfolge entsprechen, ohne dafs dabei die Schwere erheblich mitwirkte. Zu denken wäre noch an elektrische Ströme, die bei diesen Vorgängen mitgewirkt haben könnten.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
SiO_2	54,55	44,22	45,77	48,06	47,10	40,29	32,35	48,46	57,00	51,22
TiO_2	1,40	2,50	1,70	2,57	1,75	4,37	1,85	3,05	0,55	1,70
Al_2O_3	19,07	12,73	16,16	16,95	16,42	10,93	7,40	16,81	18,03	17,56
Fe_2O_3	2,41	5,68	3,72	4,78	4,63	7,84	1,39	1,46	1,33	3,51
FeO	3,21	5,18	6,21	7,60	7,04	9,70	23,38	9,14	3,52	4,34
MnO	0,17	0,45	Sp.	Sp.	0,36	0,15	2,86	Sp.	0,49	0,20
MgO	1,98	6,98	7,03	5,51	5,00	9,78	16,73	4,44	1,53	3,22
CaO	3,15	11,57	9,01	7,79	7,64	11,83	0,92	6,14	3,55	4,52
Na_2O	7,67	2,12	6,23	3,37	6,36	3,19	1,39	6,31	7,53	5,72
K_2O	4,84	1,71	2,28	1,42	3,47	1,61	10,16	2,33	3,89	4,37
H_2O	0,72	2,74	1,87	0,80	0,40	0,31[2])	1,57[4])	0,59	1,30	1,93
P_2O_5	0,74	1,05	0,29	0,63	0,48	—	—	0,67	0,41	1,08
Sa.	99,82	100,59[1])	100,27	99,48	100,65	100,00[3])	100,00[3])	100,68[5])	100,18[6])	99,97[7])

[1]) Incl. 3,66 CO_2. — [2]) Ist F. — [3]) Reduziert nach Abzug von etwas Apatit etc. — [4]) Incl. F. — [5]) Incl. 1,28 CO_2. — [6]) Incl. 1,05 CO_2. — [7]) Incl. 0,60 CO_2.

	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.
SiO_2	51,95	55,50	58,61	57,52	60,50	60,11	56,50	58,50	66,50
TiO_2	1,95	0,50	1,10	0,92	0,75	0,96	0,85	—	0,70
Al_2O_3 . . .	14,95	22,45	21,12	18,46	16,86	19,01	18,14	18,14	16,25
Fe_2O_3 . . .	4,09	1,03	2,62	2,23	1,67	4,63	3,12	} 7,07	2,04
FeO	5,70	1,32	1,14	2,44	2,54	0,37	2,86		0,19
MnO	0,30	—	Sp.	1,20	0,20	Sp.	—	—	0,20
MgO . . .	3,54	0,47	0,79	1,08	1,11	0,23	1,22	1,51	0,18
CaO	6,10	1,60	0,62	2,12	2,95	0,66	3,38	2,89	0,85
Na_2O . . .	5,43	10,74	7,85	7,58	6,46	6,53	5,28	5,53	7,52
K_2O	4,45	5,48	5,93	4,08	5,42	5,36	1,60	2,36	5,53
H_2O	1,10	0,96	1,01	1,80	1,40	1,37	1,26	3,45[3])	0,50
P_2O_5	1,15	Sp.	Sp.	0,21	0,21	0,84[2])	5,12[2])	—	Sp.
Summe . . .	100,71	100,05	100,79	99,64	100,77[1])	100,07	99,32	99,45	100,46

[1]) Incl. 0,70 CO_2. — [2]) Ist CO_2. — [3]) Incl. CO_2.

	Kalifeldspat	Natronfeldspat	Kalkfeldspat	Nephelin	Sodalith	Augit + Ägirin	Hornblende + Barkevikit	Glimmer	Olivin	Eisenerze + Apatit + Titanit + Carbonate
1a. .	19,0	40,6	2,7	13	2	8,3	—	9,7	—	4,4
1b. .	17,2	28,9	—	18,0	—	5,0	0,5	1,2	8,2	22
2a. .	4,7	18	16,9	—	—	5,0	33,4	—	17,8	
2b. .	39,8 Andesin			—	—	5,0	38,5	—	12,5	4,5
4a. .	2	28	14	—	—	25	9	15	—	7
5a. .		42,5		5	3,5	1	31	11	—	6
8a. .		40		6[4])	—	1	28	17,5	—	7,5
9a. .	17,8	48,5	4,6	5[5])	—	8,3	—	14	—	3
10a. .		53		—	—	13	—	29	—	3,5
11a. .		51,5		—	—	16,5	—	26,5	—	5,4
12a. .		55,2		27,5	8,5	4,7	—	2,5	—	1,5
13a. .	29	39	—	16	—	5,9	3,8	2,5	—	2,5
14a. .	17,3	48,6	3,5	6,2	—	10,1	—	10,9	—	1,5
15a. .	26,7	53,7	3,1	—	—	—	—	13,5	—	3,5
16a. .	31,7	55,2	4,5	—	—	—	—	—	—	6,8
19a. .	32,7	58,4	—	—	—	7,9	—	—	—	1,7

[4]) Ist Cancrinit. — [5]) Darunter 2 Cancrinit.

(Videnskabsselskabets Skrifter. I. Math.-naturw. Cl. **1897**. Nr. 6. XII. u. 377 SS. Kristiania 1898; N. Jahrb. f. Mineral. **1899**. II. 246—59. Ref. Müqge.) Hazard.

F. L. Ransome, *Ein neues Nephelinsyenitvorkommnis in New-Jersey.* Das Gestein ist bei Brookville am Delaware der triadischen Newark-Formation eingelagert und wird mindestens von drei Seiten von Trapp umgeben, ohne daſs jedoch der Kontakt hätte beobachtet werden können. Dicht bei beiden Gesteinen tritt noch ein Glimmersyenit auf. Der Nephelinsyenit ist hellgrau, mittelkörnig und enthält bis 1 cm lange Hornblenden, sowie weniger reichlich bis 5 mm groſse Biotite eingesprengt. Die dunklen Mineralien mögen $^1/_4$ bis $^1/_3$ der Gesamtmasse ausmachen. U. Mikr. ist in dem hypidiomorph struierten Mineralgemenge nachzuweisen: Alkalifeldspat (stark vorwiegend), Nephelin (bald mehr, bald weniger), Amphibol, Biotit, Cancrinit, Kalknatronfeldspat (schwankend), Muskovit, Ägirinaugit (schwankend), Apatit, Titanit und Fluorit. Von Eisenerzen findet sich höchstens Magnetit bei oder im Amphibol in wenigen Körnern. Als Zersetzungsprodd. sind Analcim, Sericit, Calcit und Natrolith (?) zugegen. Steiger's Analyse ergab folgende Resultate:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	BaO	MgO	K_2O
54,68	0,79	21,63	2,22	2,00	Sp	2,86	0,05	1,25	4,58

Na_2O	H_2O bei 100°	H_2O über 100°	F	SO_3	P_2O_5	Summe	ab O
7,03	0,27	1,88	0,22	0,07	0,28	99,81	0,09

Der Trappfels ist gewöhnlich dunkelgrau, fein bis mittelkörnig, weist unt. Mikr. hypidiomorph-körnige Struktur auf und ist ein nahezu frisches Aggregat von Labrador (vorherrschend), Augit, Hypersthen, Quarz, Biotit, Eisenerz, also ein feinkörniger Gabbro, dessen brauner Diallagaugit von zurücktretenden Hypersthen- und Biotit-

mengen durchwachsen ist. — Irgend ein Nachweis, daſs die alkalireichen Gesteine von dem als Gabbro fest gewordenen Magma sich abgespalten hätten, lieſs sich nicht erbringen. Vf. schwankt, ob der Nephelinsyenit gangähnliche Intrusionen im Grabbro darstelle, oder ob der letztere jenen als Einschluſs aus der Tiefe mit emporgebracht habe, glaubt aber zunächst, die letztere Erklärung für die wahrscheinlichere halten zu dürfen. (Am. J. Science. SILLIMAN [4.] **8**. 417—26; Washington.) HAZARD.

W. M. Foote, *Notiz über ein Meteoreisen von Iredell, Bosque County, Texas.* Das Stück soll ursprünglich über drei Pfund gewogen und schalenförmige Gestalt besessen haben, wurde aber zerschlagen und verteilt, so daſs jetzt bloſs noch Bruchstücke im Gesamtgewicht von 500 g aufzutreiben waren. Die Bruchstücke mit rauher hakiger Oberfläche lassen drei Spaltungsrichtungen unter Winkeln von 120° erkennen. Nach weniger deutlichen Bruchflächen scheint die Krystallisation eine dodekaedrische zu sein. Die frische natürliche Bruchfläche ist glitzernd, zinnweiſs, schön krystallin. Körner und bis 2 mm dicke Plättchen eines glänzenden, magnetischen, pyritähnlichen Minerals sind häufig und dürften Schreibersit sein. Das Eisen ist weich und nimmt eine schöne Politur an. Die polierte Oberfläche wird durch verd. Salpeters. in sehr zarten rechtwinklig und diagonal verlaufenden Liniensystemen angeätzt. Das nicht vollständig von Schreibersit gereinigte Eisen hatte nach WHITFIELD folgende Zus.:

Fe	Ni	Co	P	S	Summe
93,75	5,51	0,52	0,20	0,06	100,04

Das Eisen besitzt zwar chemisch Ähnlichkeit mit anderen Sideriten von Texas, doch lassen die deutlichen WIDMANNSTÄTTEN'schen Figuren der letzteren es als wahrscheinlich von einem besonderen Fall herrührend erkennen. (Am. J. Science SILLIMAN [4] **8**. 415—16.) HAZARD.

Analytische Chemie.

A. Astruc, *Alkalimetrie der Amine.* Veranlaſst durch die Mitteilung von BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 694; C. **99**. II. 1102) berichtet Vf. über ähnliche titrimetrische Unterss. der Amine. Es ergiebt sich aus diesen Unterss. das Resultat, daſs bei Anwendung von Phenolphtaleïn und Helianthin als Indikatoren zwei Arten von Basicität unterschieden werden können: Die reinen Fettamine verhalten sich in Übereinstimmung mit den thermochemischen Bestimmungen wie starke Basen, und zwar einsäurig gegen beide Indikatoren. Die primären aromatischen Amine verhalten sich wie schwache Basen, verändern nur die Farbe von Methylorange, wobei sie sich wie einsäurige Basen verhalten und reagieren gegen Phenolphtaleïn neutral. Der Eintritt eines zweiten aromatischen Radikals in ein aromatisches Amin bewirkt, daſs die entstehende Base gegen beide Agenzien neutral reagiert, z. B. *Diphenylamin*. Dagegen verhält sich *p-Phenylendiamin*, obwohl es zwei Amidogruppen enthält, gegen Phenolphtaleïn neutral und gegen Helianthin wie eine einsäurige Base.

Das Helianthin dient also dazu, eine starke saure Funktion und eine schwache basische Funktion zu charakterisieren. Phenolphtaleïn gestattet dagegen die Bestimmung einer schwachen sauren und einer starken basischen Funktion. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1021—23. [11/12.* 1899.] Montpellier, Ecole de Pharmacie.) HESSE.

M. E. Pozzi-Escot, *Mikrochemische Analyse.* Als Schluſs von S. 61 giebt Vf. die mikrochemischen Rkk. von Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Sn, Pb, Ti, Pt, Ir, Rh, Ru, Pd. V, U, W, Mo, Au, Zr. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 397—401. 15/12. 1899.) WOY.

Hugo Ditz und **Heinrich Knöpfelmacher**, *Jodometrische Methode zur Untersuchung von Chlorat-Hypochloritgemischen.* Vff. geben zuerst eine ausführliche Zusammenstellung aller bisher zur Bestimmung von Chlorat neben Hypochlorit vorgeschlagenen Methoden, denen allen mehr oder weniger grofse Fehlerquellen oder Unbequemlichkeiten anhaften. Sie berichten weiter über ihre Verss., das Chlorat durch Zers. mittels KJ und konz. HCl bei gewöhnlicher Temperatur zu bestimmen, die aber zu keinem befriedigenden Ergebnis führten, da KJ in wechselndem Grade schon durch konz. HCl allein unter Jodabspaltung zers. wird. Gute Resultate wurden dagegen erhalten, als KJ durch KBr ersetzt wurde. Das ausgeschiedene Brom wird dann nach genügender Verdünnung durch Umsetzung mit KJ jodometrisch mit Thiosulfat titriert.

Die Zers. des Chlorates wird in einer etwa 1 l fassenden Flasche vorgenommen, welche zur Vermeidung von Bromverlusten durch Verdunstung einen besonders konstruierten Aufsatz erhält. Durch einen hohlen eingeschliffenen Glasstöpsel wird ein Tropftrichter von etwa 300 ccm Fassungsraum eingeführt. Der Glasstöpsel trägt seitlich ein Absorptionsgefäfs angeschmolzen, bei welchem ein mit dem Inneren der Flasche in direkter Verb. stehendes Glasrohr in eine angeschmolzene Kugel eintaucht. Die Kugel wird mit 10 ccm 5 $^0/_0$iger KJ-Lsg. beschickt und bis zu $^3/_4$ der Höhe des Gefäfses mit W. verd., Chlorat und Bromid in die Flasche eingebracht, der Aufsatz aufgesetzt, durch den Tropftrichter 50 ccm konz. HCl eingelassen, die Öffnung des Absorptionsgefäfses zum Vermeiden des Zurücksteigens schnell verschlossen, eine Stunde einwirken gelassen. Dann werden durch den Tropftrichter 300 ccm W. eingelassen, das Absorptionsgefäfs geöffnet, so dafs die verdrängte Luft durch die KJ-Lsg. austreten kann, 20 ccm KJ-Lsg. durch den Tropftrichter zugegeben, die Flasche stark geschüttelt, der Inhalt des Absorptionsgefäfses unter mehrmaligem Nachwaschen mit Wasser in die Flasche hinübergedrückt und nun das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

Das Verf. ist anwendbar auf Chlorate als solche, wie in Gemischen mit Hypochloriten, in letzterem Falle wird das für sich bestimmte Hypochlorit abgezogen. Für sehr geringe Mengen Chlorate ist es nötig, vor der Bestimmung das Hypochlorit fortzuschaffen. Über den besten Weg hierzu, ohne dafs ein Teil des Hypochlorits sich in Chlorat umwandelt, sowie über die direkte Bestimmung sehr kleiner Mengen Chlorat in Gemischen mit Hypochlorit wollen Vff. noch weitere Unterss. anstellen. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1195—98 und 1217—20. 12/12. und 19/12. Chem. techn. Lab. des Prof. Ed. Donath an der techn. Hochschule zu Brünn.) Woy.

Demichel, *Zur Titration des Wasserstoffsuperoxyds.* Die von Cormimboeuf (S. 64) als neu empfohlene Methode der Bestimmung von H_2O_2 aus der durch $KMnO_4$ abgeschiedenen Menge Sauerstoff ist in ganz ähnlicher Weise schon von Contamine, Bulletin de la Société industrielle de Rouen **1885**. 383 beschrieben worden. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 404—5. 15/12. 1899.) Woy.

Armand Gautier, *Nachweis und Bestimmung sehr geringer Mengen von Arsenik in den Organen.* Die Methode besteht darin, dafs man die organische Substanz nach einander durch HNO_3, H_2SO_4 und wiederum durch HNO_3 zerstört. Man übergiefst 100 g der frischen organischen Substanz mit 30 bis 60 g konz. HNO_3, fügt 1 g H_2SO_4 hinzu und erhitzt die M. in einer Porzellanschale, bis sie flüssig ist und sich zu verdicken beginnt, nimmt sie dann vom Feuer und setzt 8 bis 10 g reiner H_2SO_4 hinzu. Man erhitzt jetzt von neuen ziemlich stark, entfernt die Schale wieder vom Feuer und setzt, um die organische Substanz völlig zu zerstören, in kleinen Portionen HNO_3 hinzu, bis beim Erhitzen der M. bis fast zum Kp. der

H_2SO_4 in der Schale nur eine braune, bei dieser Temperatur beinahe unverkohlbare flüssige M. zurückbleibt. Nunmehr verjagt man den Rest der HNO_3, fügt noch ein wenig H_2SO_4 hinzu und spült die braune Fl. in 600 bis 700 ccm W., filtriert, setzt 1 bis 2 ccm SO_2-Lsg. hinzu und leitet in der Hitze mehrere Stunden lang einen H_2S-Strom durch die Fl. Das zusammen mit überschüssigen S. ausgefallene Schwefelarsen filtriert man nach etwa 12 Stunden ab, wäscht es aus und digeriert es samt Filter 30 bis 40 Minuten bei 40 bis 50° mit verd. NH_3. Man filtriert, verdampft das Filtrat vorsichtig zur Trockne, behandelt den Rückstand bis zur Entfärbung mit einer Mischung aus HNO_3 und H_2SO_4, verjagt darauf die HNO_3, verdünnt mit W. und bringt schliefslich nach und nach die Fl. in den Marsh'schen App. — Die Methode von Fresenius und Babo, nach der die Zerstörung der organischen Substanz durch eine Mischung von $KClO_3$ und HCl ausgeführt wird, ist, da bei ihr Verluste von As nicht ausgeschlossen sind, hier nicht anwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 936—38. [4/12*. 1899.].) Düsterbehn.

Otto Herting, *Beitrag zur Bestimmung des Kohlenstoffs, des Kupfers und Mangans im Eisen.* Vf. widerlegt einige der von Murmann (Österr. Chemiker-Ztg. **1**. 383; C. **98**. II. 1282) geäufserten Bedenken. Es ist allgemein üblich, zur Bestimmung des Kohlenstoffs Drehspäne ohne Einfettung des Bohrers zu erzeugen. Um bei Einbringung des Probiergutes nach der Corleis'schen Methode eine zu heftige Rk. zu vermeiden, mufs das zuvor zur Zerstörung etwaiger organischer Substanz zum Kochen gebrachte Säuregemisch allerdings nahezu zum Erkalten gebracht werden. Ohne kostspielige App. erhält man nach der Methode von G. Heid (Engin. Min. J. **63**) vollkommen zufriedenstellende Resultate. Hiernach wird Eisen in Kupferammonchlorid gelöst, der gesamte C durch ein Asbestfilter abfiltriert, der Nd. mit w. W. gewaschen, mit A. und Ä. behandelt, das Asbestfilter in einem Rose'schen Tiegel bei 120° getrocknet und mit Tiegel gewogen. Man erhitzt dann den Tiegel über einer Bunsenflamme im Sauerstoffstrom, der erkaltete Tiegel wird wieder gewogen, die Differenz giebt den Gesamtkohlenstoff. Zur Graphitbestimmung wird die abgewogene Eisenprobe in verd. Salpeters. gel., der zurückbleibende Graphit auf dem Asbestfilter gesammelt und in gleicher Weise behandelt.

Die Behauptung Murmann's, die Bestimmung des Kupfers falle ungenau aus, wenn man die zur Schwefelbestimmung benutzte Lsg. auch für das Kupfer benutze, indem der Rückstand noch Kupfer enthalte, kann Vf. nicht bestätigen. Bei Verwendung von 10 g Probiergut ist es ihm noch nie gelungen, Kupfer im Rückstande nachzuweisen. Brugmann hat (Chem. News **54**. 290) gezeigt, dafs bei Mengen unter 1% Kupfer die Bestimmung des Schwefels nicht beeinträchtigt. Die Manganbestimmung wird meist nur mafsanalytisch nach Volhard-Wolff ausgeführt, kaum aber jemals durch Fällung mit Schwefelammon. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1193—94. 12/12. 1899.) Woy.

J. P. Longstaff, *Ammoniummolybdat als empfindliches Reagens auf Zinnchlorür.* Ebenso wie Zinnchlorür als Reagens auf Molybdän dient, kann man auch mit Hilfe von Ammoniummolybdat Spuren von Zinn nachweisen. Man muss dabei eine Oxydation des Zinnchlorürs durch den Luftsauerstoff sorgfältig ausschliefsen, kann aber, wenn dies geschieht, noch einen Teil Zinn in $1^1/_2$ Millionen Teilen Lsg. nachweisen. Wenn man das Zinn durch Behandlung mit Zink von den anderen Metallen der Gruppe trennt, löst man den gut gewaschenen Nd. mit konz. Salzs., verdünnt mit W. und prüft mit Molybdat. (Chem. News. **80** 282—83. 15/12. 1899.) Bodländer.

K. Heuberger, *Zur Aufklärung der Aloereaktionen* Vf. prüfte den Wert bekannterer Aloerkk. in ihrer Anwendbarkeit auf die verschiedenen Handelssorten der

Aloe. Eine allen Aloesorten gemeinsam zukommende Rk. giebt es nicht. Die Bornträger'sche Rk. (Z. anal. Ch. 19. 165) wird durch Oxymethylanthrachinone

	Bornträger'sche Reaktion.		Klunge'sche Reaktionen.				
Aloesorte	Farbe des Ammoniaks mit der Benzolausschüttelung	mit der Ätherausschüttelung	Cuproaloinreaktion	Halogenidreaktion. Erwärmen	Halogenidreaktion. mit Alkohol	Cyanreaktion	Jodsäurereaktion
Curaçao	Stark kirschrot	Dunkel kirschrot	Schwach gelb	Schon in der Kälte rot. Beim Erwärmen stark kirschrot	Die in der Kälte eingetretene Rotfärbung wird bei Zusatz von A. stärker	Intensiv rosa mit Stich ins Violette	Rot, bald ins Orange übergehend
Barbados	„	„	„	„			
Socotra lucida	Rosa	Hell kirschrot	„	Farblos	Farblos	Farblos	Zart rosa, bald orange
Moscha	„	Orange	Gelb	Etwas rötlich	„	„	Schwach orange
Socotra liquida	Orange mit Stich ins Rötliche	Rotbraun	„	Farblos	„	„	„
Uganda	Orange mit Stich ins Rote, nach 12 Stunden rosa	Orange mit Stich ins Rote, nach 12 Stunden hell kirschrot	Schwach gelb	„	„	Ganz schwach rosa	Schwach rosa, schnell verblassend
Zansibar	Orange, Stich ins Rote	Hell orange, Stich ins Rote	Gelb	„	„	Farblos	Farblos
Cap alt	Dito, nach 12 Stunden orangerot	Orange, nach 12 Stunden orangerot	Schwach gelb	Farblos	„	„	Die Lsg. 1/500 wird orangegelb
Cap neu	Gelb		„	Gelblich, mit Stich ins Rote	Gelb, mit Stich ins Rote	„	
Natal alt	Schwach gelbbräunlich, nach 12 Stunden orange	Gelb, nachher orange	Farblos oder schwach grünlich	Nach 5 Min. schwach rosa	Farblos	„	Rot, bald orange
Natal neu	Fast farblos, nach 12 Stdn. gelb	Gelblich, nachher orange	„		„	„	

hervorgerufen und tritt nur bei Aloesorten ein, die Aloe-Emodin frei enthalten, während die reinen Aloine diese Rk. nicht geben. Die KLUNGE'schen Rkk. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **20**. 497 und **21**. 2) werden durch Aloin bewirkt. Die HISTED'schen Rkk. (Arch. der Pharm. **1872**. 15) treten nur bei Nataloin und der Natalaloe ein, es sind Oxydationsrkk. des Nataloins. Die SCHONTENTEN'schen Rkk. (Helfenberger Annalen **1886—1895**. 8) sind Fluoreszenzerscheinungen von Barb-Cap-und Socaloin, sie treten nicht ein bei Nataloin, während die H. MEYER'sche Rk. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **28**. 188) nur zum Nachweise der Natalaloe brauchbar ist. Die KREMEL'sche Chrysaminsäurerk. (Helfenberger Annalen **1896—1895**. 8) tritt bei Natalaloe nicht ein und unterscheidet diese von allen anderen Sorten, das Gleiche ist bei den LEGER'schen Rkk. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1401; C. **99**. II. 210) der Fall. Das Nataloin hat eine von den übrigen Aloinen ganz abweichende Zus. Zur Unterscheidung der einzelnen Aloesorten dienen am besten die KLUNGE'schen, sowie die BORNTRÄGER'schen Rkk. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **37**. 506—12. 25/11. 1899. Pharm. Inst. der Univ. Bern.) WOY.

P. N. Raikow und **N. Tscherweniwanow**, *Untersuchungen über die Farbreaktionen von Becchi und Halphen zur Identifizierung des Baumwollsamenöles.* Die BECCHI'sche Vorschrift zum Nachweise von Cottonöl ist sowohl hinsichtlich der Menge der im Reagens anzuwendenden freien Salpeters., wie des Silbernitrates in sehr weiten Grenzen modifiziert worden. So wird teils in neutraler Lsg., teils mit 0,04—1% freier Salpeters. gearbeitet, auf 10 ccm Öl werden, auf eine 1%ige Silbernitratlsg. umgerechnet, 0,4—12 ccm Silberlsg. genommen. Vff. haben Verss. über die Entstehungsbedingungen der BECCHI'schen Rk. ausgeführt und gefunden: Baumwollsamenöl verliert seine Aktivität gegen BECCHI's Reagens nicht, wenn bei gewöhnlicher Temperatur Luft durch das Öl geleitet wird, während WILSON (Chem. News **59**. 33) das Gegenteil mitteilt. Die aktive Substanz ist völlig unl. in A. Die kleinen Mengen unverseifbarer Substanz des Cottonöls, welche in A. und Ä. l. sind, verhalten sich gegen BECCHI's Reagens ganz indifferent, während die freien SS. des Öls die Rk. normal zeigen. Vff. stimmen hierin mit MILLIAU, TORTELLI und RUGGERI überein, nicht dagegen mit BECCHI selbst. Durch Behandlung mit gewöhnlichem Wasserdampf verliert das Cottonöl seine Aktivität nicht, dagegen durch Durchleiten von überhitztem Wasserdampf, sowie durch zweistündiges Erhitzen auf 210—220°. Die Aktivität nimmt sogar schon allmählich beim Erhitzen auf 150° ab. Bei HALPHEN's Rk. verhält sich das Cottonöl ganz analog.

Vff. weisen durch Parallelverss. nach, daſs die Abwesenheit oder Ggw. freier Salpeters., in letzterem Falle auch die relative Menge der S. auf den Ausfall der BECCHI'schen Rk. von erheblichem Einfluſs ist, ebenso wie die genommene Menge des Silbernitrats das Endresultat stark beeinfluſst. Vff. halten die von der italienischen wissenschaftlichen Kommission empfohlene Modifikation für die zuverlässigste.

Die Nachprüfung der HALPHEN'schen Rk. bestätigte wiederum ihre Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit. Die Beobachtung von SOLTSIEN, daſs schon Kochen im Wasserbade genüge, erwies sich als richtig. Die Rk. tritt sogar schon allmählich bei Einw. von direktem Sonnenlichte ein, so daſs also Erhitzung die Rk. nur beschleunigt, nicht aber Bedingung ihres Eintritts ist. Dagegen erwies sich Amylalkohol nicht als überflüssig bei der HALPHEN'schen Rk., wie SOLTSIEN gefunden haben wollte. Worin seine Wirkung besteht, ist noch nicht bekannt, sie liegt aber nicht ausschlieſslich darin, daſs er CS_2 länger zurückhält, da sich sein Einfluſs auch bei Arbeiten in hermetisch geschlossenen Gefäſsen zeigt. Schlieſslich ist, um die intensive Rotfärbung zu erreichen, auch die gleichzeitige Einw. von CS_2 und Schwefel nötig, wenn auch schwache Rotfärbung ohne Schwefel allein durch CS_2 eintritt. Eine Steigerung der Schwefelzugabe hat sich als nutzlos, wenn nicht als schädlich heraus-

gestellt. Die HALPHEN'sche Rk. wird am besten genau nach der Originalvorschrift ausgeführt, nur kann die Erhitzung im gewöhnlichen Wasserbade vorgenommen werden. In hellen Ölen wird 1—2% Cottonöl noch sicher wahrgenommen. (Chem.-Ztg. **23**. 1025—28. 6/12. 1899. Chem. Lab. der Hochschule zu Sofia.) WOY.

A. Vernon Harcourt, *Über eine Methode zur Darstellung eines Stromes von in jedem gewünschtem Verhältnis mit Luft gemischtem gasförmigen Chloroform und Methoden zur Bestimmung des gasförmigen Chloroforms in diesen Mischungen.* (J. Chem. Soc. London **75**. 1060—66. — C. **99**. II. 1140.) POSNER.

G. Patein und **E. Dufau**, *Über die Bestimmung des Zuckers im Harn von Diabetikern.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1028—33. 5/12. 1899. — C. **1900**. I. 69.) HESSE.

H. Timpe, *Gesetzmäßigkeit in der Zusammensetzung der Kuhmilch und der Nachweis von Verfälschungen derselben.* Vf. vergleicht die an Milch von verschiedenen Rassen und verschiedenster Zusammensetzung gefundenen analytischen Daten und kommt hierbei zu sehr interessanten Ergebnissen. Auf Milch berechnet schwanken Zucker von 4,41—5,00%, Asche von 0,62—0,78%, Fett dagegen von 1,03—6,39% und Proteïn von 2,37—4,26%. Es sind also Zucker und Asche nahezu konstant. Vergleicht man die auf Trockensubstanz berechneten Werte, so schwanken Fett von 12,19—39,62%, Zucker von 52,19—29,27%, Asche von 7,63—4,71%, Proteïn dagegen nur von 27,97—25,09%. Es tritt hier also die aufserordentliche Konstanz des Proteïngehaltes hervor. Während die Schwankungen von Zucker und Asche gerade in ihrer Konstanz hinsichtlich ihres Gehaltes in der Milch ihre Erklärung finden, beweist die Konstanz des Proteïns in der Trockensubstanz, dafs mit zunehmendem Fettgehalt auch das Proteïn eine Steigerung erfährt, wenn auch in wesentlich geringerem Grade. Die Veränderung des Proteïns beträgt etwa $^1/_3$ derjenigen des Fettes. Das Verhältnis zwischen Fett und Proteïn wird durch die Gleichung einer geraden Linie ausgedrückt, P = 2 + 0,35 F. Die nach dieser Gleichung berechneten Proteïngehalte weichen von den analytisch gefundenen meist nur bis 0,05% ab. Bei den als Material dienenden 21 Milchanalysen haben nur vier eine Differenz von 0,05—0,08%, in drei Fällen ist sie 0,11—0,12%.

Die zwischen Fett und Proteïn bestehende Beziehung drängt zu der Annahme, dafs das Fett und ein Teil des Proteïns gemeinsamen Ursprungs sind, also wahrscheinlich durch Spaltung einer gemeinsamen Grundsubstanz entstehen, während der Rest des Proteïns unabhängig vom Fett gebildet wird, sodafs man also bezüglich der Entstehung zwei Arten Proteïn zu unterscheiden hätte, die Vf. mit Proteïn α u. β bezeichnet. Zucker, Asche und Proteïn α (etwa 2%), sind in der Milch annähernd konstant, Fett und Protein β sind gröfseren Schwankungen unterworfen. Letztere stehen in der Beziehung:

$$\text{Proteïn } \beta = 0{,}35 \text{ Fett.}$$

Die im Vorstehenden gegebenen Zahlenwerte beziehen sich jedoch nur auf Milch, welche unter normalen Verhältnissen von Tieren bei normaler Fütterung gewonnen wird. Bei krankhaften Zuständen, sowie aufsergewöhnlicher Fütterung (Mastfütterung) erleiden die Zahlen eine Veränderung. Bei Mastfütterung ist der Fettgehalt erheblich höher, als unter normalen Umständen dem Proteïngehalte entspricht. Die Differenz zwischen analytisch gefundenem und berechnetem Proteïn, welche mit D bezeichnet werden möge, ist hier stets negativ. Die einseitige Erhöhung des Fettgehaltes mufs daher als eine Art Krankheit erscheinen oder wenigstens als anormal bezeichnet werden. Diese Auffassung erhält dadurch eine Stütze, dafs bei einigen ausgesprochenen Krankheiten, wie Klauenseuche, Magenkatarrhen, ebenfalls eine einseitige Erhöhung des Fettes zu beobachten ist, bei eintretender Genesung sich aber

das normale Verhältnis wieder herstellt. Der Zuckergehalt bleibt bei beiden Krankheiten übrigens unverändert. Interessant für die vorliegende Frage sind auch die von Landbeck (Inaugural-Dissertation Leipzig 1897) mitgeteilten Fütterungsverss. Eines der Versuchstiere zeigte nur bei Beginn der veränderten Fütterungsweise die negative Differenz zwischen berechnetem und gefundenem Proteïn, kam aber schnell zu dem normalen Verhältnis. Es zeigte sich also auch hier, daſs zwar durch plötzliche, auſsergewöhnliche Einww. die Gesetzmäſsigkeiten in der Milchsekretion gestört werden können, daſs dieselbe aber unter beständigen Verhältnissen, bei gesundem Vieh, ganz normal verläuft.

Die mitgeteilten Beobachtungen können für die Beurteilung von Milch verwendet werden. Für eine Mischmilch, wie es unsere Marktmilch stets ist, wird D kaum jemals mehr als 0,06% betragen, während Zucker und Asche nur innerhalb der angegebenen engen Grenzen sich bewegen. Die Einw. verschiedener Manipulationen auf ein und dieselbe Milch läſst sich an folgendem Beispiel verfolgen:

	Trockensubstanz	Fett (F)	Zucker	Asche	Proteïn (P) analytisch	Proteïn (P) berechnet	Differenz (D)
Normale Milch einer Harzkuh .	12,44	3,72	4,63	0,74	3,35	3,30	+0,05
Dieselbe, teilweise entrahmt . .	11,74	3,02	4,63	0,74	3,35	3,01	+0,34
100 Tle. Milch u. 20 Tle. W. .	10,37	3,13	3,84	0,63	2,77	3,10	—0,33
Teilweise entrahmt und auf 100 Tle. Milch 16,66 Tle. W. .	10,36	2,93	3,93	0,64	2,86	3,03	—0,17

In der Praxis würde man folgende Fälle zu unterscheiden haben:

1. Zucker und Asche sind normal. a) D in den Grenzen $\pm 0,06$. Eine Verfälschung ist nicht nachweisbar. — b) D gröſser als $+0,06$. Entrahmung. Der ursprüngliche Fettgehalt $F = \frac{P - 2}{0,35}$. — c) D gröſser als $-0,06$. Die Milch ist künstlich mit Fett angereichert, Sahne.

2. Zucker und Asche sinken bis auf oder unter das Minimum. Unter Annahme eines mittleren Zuckergehaltes von 4,7% berechnet man nach der Gleichung $x = \frac{4,7\ F}{Z}$ den Fettgehalt und nach der Gleichung $y = \frac{4,7\ P}{Z}$ den Proteïngehalt vor der Wässerung. a) Stehen die so berechneten Mengen von Fett und Proteïn annähernd in der durch die Gleichung $P = 2 + 0,35\ F$ gegebenen Beziehung, so hat einfacher Wasserzusatz stattgefunden. Die auf 100 Tle. Milch zugesetzte Wassermenge berechnet sich wegen der Schwankungen des Zuckergehaltes sicherer nach der Formel $W = \frac{-D \cdot 100}{P - 0,35\ F}$. — b) Findet diese Beziehung zwischen Fett und Proteïn nicht statt, sondern ist D positiv, so hat auſser Wasserzusatz noch Entrahmung stattgefunden. (Chem.-Ztg. **23**. 1040—43. 13/12. 1899.) Woy.

J. Werder, *Zur Fettbestimmung in Butter nach Dr. N. Gerber's acidbutyrometrischem Verfahren.* In den Verordnungen verschiedener schweizerischer Kantone ist für Butter ein Mindestfettgehalt von 82% vorgeschrieben, und als Methode zu dessen Bestimmung die Extraktion der mit Sand oder Glaspulver getrockneten Butter

durch Ä. im Soxhletapp. bestimmt. Die Umständlichkeit dieser Methode steht einer allgemeineren Einführung der Fettbestimmung in der Butter entgegen, obwohl diese für die analytische Praxis sehr wünschenswert ist. Der Mangel einer genügend zuverlässigen Schnellmethode zur Bestimmung des Fettgehalts von Butter wird durch die neue GERBER'sche Methode beseitigt. In Butyrometern neuer Form werden etwa 5 g Butter mit 1 ccm Amylalkohol und 20 ccm Schwefels. D. 1,50 behandelt. Die Fettschicht scheidet sich hierbei scharf ab, was bei der ersten GERBER'schen Methode nicht gelingen wollte. Nimmt man bei den zuerst von GERBER konstruierten Butyrometern auf etwa 1 g Butter 1 ccm Amylalkohol und 18 ccm Schwefels. D. 1,50, so tritt auch gute Abscheidung ein.

Vergleichende Bestimmungen des Fettgehaltes von Butter nach der neuen GERBER'schen Methode und der Extraktionsmethode ergaben Differenzen von + 0,30 bis — 0,45%. Für Handelsanalysen ist diese Genauigkeit völlig ausreichend, so daſs die Methode verdient, allgemein in die Laboratoriumspraxis eingeführt zu werden. (Chem.-Ztg. **23.** 1028. 6/12. 1899. Chem. Lab. des Kantons St. Gallen.) WOY.

Henrik Bull, *Über die Bestimmung stark ungesättigter Fettsäuren in den Thranen.* (Vergleiche Seite 151.) Bisher fehlte es an quantitativen Trennungsmethoden für die in Fetten vorkommenden Fettsäuren, indem man nur die gesättigten Säuren hat abscheiden können. Die Löslichkeit der Natronsalze stark ungesättigter Fetts. in Ä. giebt ein Mittel, diese zu isolieren. Da diese Fetts. vermutlich bei der Verwendung von Thranen in der Gerberei eine hervorragende Rolle spielen, so ist die Methode auch von praktischer Bedeutung. Vf. verseift 7 g Thran in einem 200 ccm fassenden ERLENMEYER-Kölbchen mit 25 ccm Natronalkoholat, welches durch Auflösen von 25 g Natrium in absolutem A. und Auffüllen zu 1 l erhalten wird, ½ Stde. am Rückfluſskühler unter zeitweiligem kräftigen Schütteln. Nach zweistündigem Stehen in geschlossenem Kölbchen wird die Seifenmasse mit Hilfe eines Spatels zu einem feinen Brei zerteilt, 144,2 ccm wasser- u. A.-freien Ä. zugegeben, der Kolben sogleich wieder mit einem Gummistöpsel verschlossen und in etwa ½-stündigen Zwischenräumen mehrere Male kräftig geschüttelt, durch ein trockenes Filter von 150 mm Durchmesser, das sorgfältig bedeckt gehalten wird, filtriert und vom Filtrate 100 ccm genommen. Da die ganze Flüssigkeitsmenge auf 175 ccm zu schätzen ist, entspricht die genommene Menge 4 g Thran. Aus diesem Quantum wird die Seife durch dreimaliges Ausschütteln mit je 20 ccm W. in einem Scheidetrichter ausgezogen. Zur Vermeidung einer Zers. der Seife wird das W. nach Tingierung mit Phenolphtaleïn stets durch Lauge deutlich alkal. gehalten. Eine Emulsion wird durch möglichst wenig A. oder einige Tropfen alkoh. Lauge beseitigt. Aus der ausgeschüttelten äth. Lsg. erhält man das Unverseifbare, aus dem wss. Auszuge die freien Fetts. Das Trocknen nimmt Vf. in einem gewogenen Rundkolben von etwa 150 ccm Inhalt vor durch Evakuieren und Erwärmen auf 60—70° unter kräftigem Schütteln. Diese Operation nimmt nur einige Minuten in Anspruch, und eine Oxydation der Fetts. wird vollständig vermieden.

Vf. giebt die Analysenresultate von 66 verschiedenen Thranproben, von denen er bestimmte D., Säureverseifungs- und Jodzahl, das mit Natron Unverseifbare, die stark ungesättigten Fetts., deren S.- u. Jodzahl. Die Fetts. haben eine sehr hohe Jodzahl, die bis 350 geht. Bei den Dorschleberthranen gehören die stark ungesättigten Fetts. durchschnittlich der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$ an. Der Gehalt der Thrane an derartigen SS. ist ein sehr wechselnder. Die Dorschleberthrane, mit Ausnahme der japanischen Sorten, sind hochprozentig, besonders die hellen Sorten. Auffallend niedrige Werte zeigen die Walthrane der nördlichen Meere. Eine analoge Arbeitsweise mit den Kalisalzen führte nicht zu gleichmäſsigen u. brauchbaren Resultaten, da die Löslichkeit der Kalisalze bedeutend gröſser ist u. in hohem Maſse durch die

A.-, Glycerin- und Feuchtigkeitsmengen beeinflufst wird. (Chem.-Ztg. **23**. 1043—44. 13/12. 1899. Vers.-Station für Fischereiprodd. in Bergen.) Woy.

W. Fahrion, *Über die „innere Verseifungszahl“*. Im Jahrbuch der Chemie für **1898**. 395 hat Lewkowitsch die vom Vf. als innere Verseifungszahl vorgeschlagene Konstante abfällig beurteilt und sie nicht für prägnant genug charakterisiert erklärt. Nach Vf.'s Ansicht beruht diese Bemängelung entschieden auf einer irrtümlichen Auffassung der Vorschrift. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 783; C. **98**. II. 679.) Vf. definiert die innere Verseifungszahl als diejenige Zahl, welche angiebt, wieviel mg KOH zur Sättigung der in 1 g Fett enthaltenen nicht flüchtigen und nicht oxydierten Fettss. notwendig sind. Die innere Verseifungszahl ist naturgemäfs kleiner als die Gesamtverseifungszahl. Die Differenz ist beträchtlich bei Fetten, die viel flüchtige SS. enthalten, wie das Butterfett, oder viel oxydierte SS., wie die geblasenen Öle. In beiden Fällen leistet die Zahl nach Vf.'s langer Erfahrung gute Dienste. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1221. 19/12.) Woy.

H. Bremer, *Über Margarinekennzeichnung*. Der Vorschlag des Vf., zur Kennzeichnung der Margarine Sesamöl zu verwenden, entsprang der Beobachtung, dafs zahlreiche Margarineproben die sogen. Baudouin'sche Rk. gaben, also Sesamöl enthielten. Ehe Vf. mit dem Vorschlage hervortrat, hatte er die Litteratur über diese Rk. u. ihre Zuverlässigkeit studiert. Bei Kenntnis der einschlägigen Arbeiten glaubte er die Kennzeichnung der Margarine mit Sesamöl empfehlen zu können, sehr bald sind dann jedoch einige Einwände gegen diese Kennzeichnung gemacht. Man will gefunden haben, dafs Butterfett von mit Sesam gefütterten Kühen ebenfalls die Baudouin'sche Rk. giebt; diesen Befunden stehen aber zahlreiche entgegengesetzte gegenüber, und besonders will M. Siegfeld bei Sesamfütterung meist, selbst bei 4 kg Sesamkuchen, keine Rk. erhalten haben. Nur in einer Butter bei Fütterung mit 3 kg Sesamkuchen erhielt er eine starke Rk. bei seiner unrichtigen Ausführung in der Wärme, während dieselbe Butter in der Kälte nur eine schwache Rk. gab. Man kann dieses Ergebnis in Anbetracht der Abweichungen bei der Ausführung der Rk., noch mehr aber in Anbetracht des entgegengesetzten Befundes anderer Autoren: Stein, Ramm, Weigmann, Baumert, Falke u. a., sowie auch der übrigen Bestimmungen Siegfeld's nicht als beweiseud annehmen. — Andere Einwendungen gegen die Kennzeichnung der Margarine gründen sich auf die Ausführung der Rk. auf Sesamöl nach Baudouin. Zunächst wurde gesagt, dafs Furfurol mit Salzsäure allein eine Rötung gebe. Nach allen Richtungen vom Vf. angestellte Nachprüfungen lassen diesen Einwand als nicht berechtigt erscheinen, sofern man nicht die Rk. gänzlich unrichtig, wider die Vorschrift, anstellt. Wiederholt hat Vf. Furfurol des Handels sowohl direkt als auch nach wiederholter fraktionierter Destillation unter Einhaltung der Reaktionsvorschrift geprüft, ohne eine Rötung mit Salzsäure allein zu erhalten. Wie Verfasser schon früher (Milch-Ztg. **26**. No. 47; C. **98**. I. 636) und an anderen Stellen erwähnt hat, kann man dem Einwande einer Reaktion mit Furfurol und Salzsäure allein am einfachsten dadurch begegnen, dafs man Furfurollsg. u. Salzs. in den vorgeschriebenen Mengenverhältnissen gemischt bei 40° C. digeriert und die Zeit bestimmt, welche bis zur Färbung der Mischung durch einen violetten Stich verstreicht. Man kann im Handel genug Furfurol haben, das hierbei nach 20 Min. noch keinerlei Färbung giebt.

Als besseren Ersatz des Furfurols sind von Breinl 3°/₀ige alkoh. Lsgg. von p-Oxybenzaldehyd, Vanillin oder Piperonal empfohlen worden. Andere zahlreiche Ersatzmittel sind in der Litteratur aufgeführt. Bei der Nachprüfung aller Vorschläge sah Vf, dafs diese Reagenzien, wenn 0,1 ccm ihrer 3°/₀igen alkoh. Lsg. mit konz. Salzs. allein oder mit einem indifferenten Fette und Salzs. bei 40° wenige Augenblicke geschüttelt wurden, eine deutliche rote Färbung ergaben, wo bei der 1°/₀igen Furfurollsg. selbst nach langer Zeit keine Spur von Rötung entstand. Vf. warnt

nach dieser Erfahrung davor, jene Reagenzien als Ersatz oder als Ergänzung der Sesamölrk. zu verwenden. Von allen gemachten Vorschlägen scheint ihm nur die Rk. von SOLTSIEN mit $SnCl_2$ event. als Ergänzung oder Bestätigung der Furfurolrk. herangezogen werden zu können.

Endlich ist gegen die Sesamölkennzeichnung noch der Einwand gemacht worden, daſs die BAUDOUIN'sche Rk. nicht „allgemein" ausführbar sei. Dies sei nicht so aufzufassen, daſs sie von „jedermann" ausgeführt werden kann. Träfe dies zu, so würde es eine bedeutende Verschlechterung der Kontrolle bedeuten. (Milch-Ztg. **28.** 769—71. 9/12. 1899. Naturforscher-Vers.; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

P. Vieth, *Der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren.* Daſs die untere Grenze für die REICHERT-MEISSL'sche Zahl von 25 zu hoch gegriffen sei u. bei reiner Butter weit unter 25 gefunden wurde, ist durch viele Analysen bestätigt, und man sollte daher meinen, daſs diese Thatsache allgemein bekannt sei. Das Vorkommnis, daſs ein Nahrungsmittelchemiker eine Butter aus dem Norden Hannovers mit der Zahl 22,5 als verfälscht erklärte, veranlaſste den Vf., Butterproben aus 4 Molkereien der gleichen Gegend ein ganzes Jahr hindurch zu untersuchen. Hierbei fand er daſs die Butter aller 4 Molkereien, REICHERT-MEISSL'sche Zahlen gab, die im Herbst unter 25 lagen u. bei zwei ostfriesischen Molkereien 22,8 erreichten. Vf. macht Mitteilungen über die Milchviehhaltung in den Bezirken der betreffenden Molkereien, um Fingerzeige zu erhalten, in welcher Richtung man nach den Ursachen für die schwankende Zus. des Butterfettes zu suchen hat. (Dieselbe betrug für eine Molkerei zwischen 24,9—30,2, für die zweite zwischen 23,9—29,1, für die dritte 22,8—30,6 u. für die vierte 22,8—31,3). Das Voranschreiten der Laktationsperiode steht zweifellos mit dem Rückgang der flüchtigen Fettss. im Butterfett im Zusammenhange; für die Mitwirkung anderer Umstände haben die Ermittelungen sichere Anhaltspunkte nicht ergeben. (Milch-Ztg. **28.** 785—87. 16/12. 1899. Hameln.) PROSKAUER.

Karl Thäter, *Quantitativer Nachweis des Santonins in den Blütenköpfchen von Artemisia maritima.* Vf. hält gegenüber der Kritik von KATZ (Arch. der Pharm. **237.** 245; C. **99.** II. 323) die Brauchbarkeit seiner Methode (Arch. der Pharm. **235.** 401; C. **97.** II. 812) aufrecht und macht folgende ergänzende Angaben. Auf 10 g Flores Cinae nimmt man 5 g Ätzkalk und 300 g W. zum Auskochen des Ätherextrakts u. zum zweimaligen Auswaschen je 150—200 h. W. Ferner Liquor aluminii acetici 100 g und Magnesia usta 3 g zum Neutralisieren der Essigs. Das Extrahieren der Blüten muſs 12—18 Stunden dauern, 2 Stunden (KATZ) ist zu wenig. Zur B. des Calciumsantonats genügt einstündiges Kochen mit Kalkmilch, wenn der Kolben dabei häufig umgeschüttelt wird. Bezüglich des Abstumpfens der Essigs. mit MgO ist es besser, die mit Liqu. alum. acet. versetzte Fl. vorher vollkommen zur Trockne einzudampfen, dann den erkalteten und fein pulverisierten Rückstand mit MgO zu mischen, dann mit W. durchzufeuchten und wieder zu trocknen. Auf diese Weise wird die Möglichkeit der B. von Magnesiumsantonat auf ein Minimum reduziert. Bei der zuletzt anzuwendenden Santoninextraktion ist es nötig, die gepulverte M. vorher mit flockigem Asbest zu mischen, um die Extraktion mittels Ä. in 4—5 Stunden beendigen zu können.

Die Methode von KATZ (l. c.) hält Vf. für weniger brauchbar als die seinige, weil ein Teil des Santonins durch Berechnung ermittelt werden muſs, und weil das isolierte Santonin weniger rein ist. (Arch. der Pharm. **237.** 626—32. 28/11. [12/10.] 1899.) v. SODEN.

A. Ruffin, *Zur Untersuchung von Leim und Bestimmung der Leimsubstanz.* Der wertbestimmende Teil des Leimes ist die Leimsubstanz. Von den zur Bestimmung derselben vorgeschlagenen Methoden hat Vf. in der Praxis die Methode

von JEAN (Rev. intern. falsific. **10**. 25; C. **97**. I. 441) als die beste erprobt. Nach dieser Methode wird die Leimsubstanz durch einen Überschuſs von Tannin gefällt und die verbleibende Menge Tannin mit Jod zurücktitriert. Die Methoden von GROEGER, Wägung des niedergeschlagenen Leimtannates, und von BEUGNAT, Titration der Leimlsg. mit gestellter Tanninlsg., liefern nur annähernde Werte. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 401—4. 15/12. 1899.) WOY.

Technische Chemie.

O. R. Foster, *Die entschwefelnde Kraft von Kalk und Magnesia in Eisenhochöfen.* Veranlaſst durch die sich widersprechenden Angaben über die entschwefelnde Kraft magnesiareicher Schlacken im Gegensatz zu der kalkreicher Schlacken, hat Vf. zur Klärung dieser Frage je 100 g desselben Roheisens, welches 0,56% S. enthielt, in mit Kohle ausgefütterten Eisentuten mit 100 bis 150 g Ca- u. Mg-Schlacken wechselnder Zus. verschmolzen und den S-Gehalt des erhaltenen Fe bestimmt. Die angestellten Verss. haben jedoch ein endgültiges Resultat nicht gebracht. Möglicherweise besitzt die kalkreiche Schlacke bei einer gewissen Acidität die gröſste entschwefelnde Kraft, während bei einem anderen Aciditätsgrade die magnesiareiche Schlacke die beste ist. Ein sicheres Urteil wird sich jedoch erst durch neue Verss. mit gröſseren Mengen Materials und gröſserer Mannigfaltigkeit der Schlackenzus. erhalten lassen. (Transact. of the Amer. Inst. of Min. Eng., California Meeting, Sept. 1899; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **58**. 604—5. 22/12. 1899. Brooklin. N.Y.) DÜSTERBEHN.

C. v. Ernst, *Neue Bleierz-Röstmethode.* Das in der Hütte PERTUSOLA (Bezirk Ferrara) neu eingeführte Verf. besteht darin, daſs man ein inniges Gemenge von Bleiglanz mit einem alkal. Oxyd, hier je nach dem S-Gehalt 6—15% Kalk, in einem Flammenofen auf etwa 700° erhitzt, die M. dann auf 500° abkühlen und in einem Konverter von einem Luftstrom durchstreichen läſst. Das Endprod. der im Flammenofen sich abspielenden Rk. sind 25—35% $PbSO_4$, 2% PbO, aber kein metallisches Blei. Da die Ggw. des Kalkes die B. von $PbSO_4$ in hohem Grade begünstigt, so ist die Wirkung des CaO eine oxydierende und mit jener des Platinschwammes bei der Umwandlung des SO_2 in SO_3 zu vergleichen. Entweder verwandelt sich der Kalk durch Absorption des O der Luft in CaO_2, oder er absorbiert den O nur mechanisch. Die Sulfatisierung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$4CaO \cdot O + PbS = PbSO_4 + 4CaO.$$

Die Menge des erzeugten $PbSO_4$ ist dem O des verwendeten CaO proportional. Der Prozeſs muſs so geleitet werden, daſs im Flammenofen mindestens 5% S als Sulfid zurückbleiben, und die Temperatur des Gemisches nicht unter 450° sinkt.

Die zweite Phase der Rk. vollzieht sich im Konverter unter bedeutender Temperatursteigerung. Das in der ersten Phase gebildete Sulfat reagiert, durch den O der Luft unterstützt, auf das PbS, wobei das pulvrige Gemisch eine teigartige Konsistenz annimmt, SO_2 entw. und als Zeichen der Beendigung des Röstprozesses schlieſslich fest wird. Die sich im Konverter abspielenden Rkk. können durch folgende Gleichungen zum Ausdruck gebracht werden:

$$PbS + 3PbSO_4 = 4PbO + 4SO_2.$$
$$PbS + PbSO_4 + 2O = 2PbO + 2SO_2.$$

(Rivista del servitio minerario nel 1898; Österr. Z. Berg-Hütt. **2**. 619—20.) DÜSTERB.

A. Stift, *Über die Bakteriose der Zuckerrübe.* Vf. beschreibt die in einer Zuckerfabrik beobachteten Betriebsanomalien, welche durch Verwendung erkrankter Rüben hervorgebracht waren. Die Erscheinungen lieſsen es als unzweifelhaft erkennen, daſs

es sich um eine Erkrankung handelte, welche schon längere Zeit bekannt ist und jetzt von FRANK als Bakteriose der Rüben bezeichnet wird. Vf. stellt die Angaben, welche in der Litteratur über diese Krankheit vorliegen, zusammen und teilt auch über die chem. Zus. der bakteriosen Rüben Analysen mit. Der Rohrzucker zeigte bei weit vorgeschrittener Krankheit einen bedeutenden Rückgang, doch können Rüben, bei denen die Krankheit noch nicht sehr weit vorgeschritten ist, welche ihrem äufseren Aussehen nach aber alteriert erscheinen, einen ganz normalen Zuckergehalt, dagegen eine sehr grofse Menge Kupfer reduzierender Substanzen aufweisen. Der Eiweifsgehalt bei einzelnen Rüben war ein normaler, bei anderen wieder ein auffallend hoher. Die Menge des Ätherextrakts war in allen Fällen sehr hoch, was Vf. dadurch erklärt, dafs bei kranken und teilweise zersetzten Rüben alle möglichen Stoffe gelöst werden. Bei bakteriosen Rüben scheint die Gesamts. je nach dem Vorschreiten der Krankheit zuzunehmen. Über die Menge an Pentosanen läfst sich bis jetzt Bestimmtes nicht sagen; der Rohfasergehalt erscheint nicht übermäfsig hoch, der Gehalt an Reinasche bietet ebenfalls keine auffälligen Zahlen, dagegen wurde ein abnorm hoher Thonerdegehalt in der Reinasche gefunden. Die übrigen Bestandteile lassen keine bestimmten Schlufsfolgerungen zu.

Vf. hat ferner Unterss. angestellt, ob sich durch Impfung gesunder und sterilisierter Rübenteile mit Teilchen der bakteriosen Rüben die Krankheit übertragen läfst. Es gelang in der That, an gesunden Rübenteilen krankhafte Erscheinungen hervorzurufen, welche zwar mit der Bakteriose eine gewisse Ähnlichkeit besafsen, jedoch kann dieser Teil der Unters. noch nicht als abgeschlossen angesehen werden. BUSSE (Ztschr. f. Pflanzenkrankh. **1897**. 67) hat die vorliegende Krankheit bakter. unters. und dabei verschiedene Formen ein und derselben Bakterienart, welche er Bac. Betae bezeichnet, als die Erreger festgestellt. Die mit bakteriosen Rüben von FÜRTH ausgeführten bakteriol. Unterss. haben ebenfalls zur Auffindung eines verflüssigenden Bacillus geführt, welcher auf sterilisierten, gesunden Rübenstücken an den Impfstellen deutliche schleimartige Ausflüsse von dunkler Farbe erzeugt. Diese Unterss. können aber nur als vorläufige betrachtet werden u. sollen weiter verfolgt werden; jedenfalls bestätigen sie aber jetzt schon, dafs die besprochene und mit verschiedenen Namen bezeichnete Krankheit der Zuckerrüben als eine wirkliche Bakterienkrankheit anzusehen ist, wie ja auch aus den Unterss. von SORAUER, KRAMER und FRANK hervorgeht. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 1899. **28**. Heft 5; Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

W. Windisch, *Über Furfurolbildung mit besonderer Berücksichtigung der Bedingungen beim Maisch- und Würzekochprozefs.* Bei den Erörterungen über die B. von Furfurol beim Maisch- und Würzekochprozefs wurden seither meistens ausschliefslich die Pentosen als die Furfurolbildner angesprochen. Eine Notiz in der Litteratur, nach der FAUSTO SESTINI beobachtet hat, dafs Stärke beim Kochen mit Säuren ebenfalls Furfurol liefere, und sich vielleicht Dextrin und Zucker ebenso verhalten, veranlafste Vf., die Frage kurz zu prüfen, wie weit diese Stoffe an der Furfurolbildung beteiligt sein könnten, mit besonderer Berücksichtigung der Bedingungen beim Maisch- und Würzekochprozefs. Aus den vorliegenden Verss. geht hervor, dafs alle Kohlehydrate, besonders beim Kochen mit stärkeren SS., im stande sind, mehr oder weniger, manchmal nur in Spuren, Furfurol zu bilden. Stärke gab etwas stärkere Furfurolrkk. als die entsprechenden Traubenzuckerlsgg. Die Vermutung, dafs die Stärkecellulose bei der Furfurolbildung beteiligt sei, oder aber eine Pentose, ist noch nicht experimentell bestätigt. Als ausgezeichnete Furfurolbildner erwiesen sich die ausgewaschenen Treber. Diese lieferten, mit ganz schwacher Minerals., mit ganz schwacher Milchs. und mit verhältnismäfsig ganz schwach saurer Lsg. von saurem phosphorsauren Kalk gekocht, starke und aufserordentlich starke

Furfurolrkk. Mit W. allein gekocht, lieferten die sehr weitgehend ausgewaschenen Treber kein Furfurol mehr, weil es an den sauren Bestandteilen fehlte. Aus all diesen Verss. geht klar hervor, dafs beim Maisch- und Würzekochen als Furfurolbildner ganz aufser Betracht kommen: Stärke, Dextrose, Maltose, dafs die Lävulose zwar schon mit sehr verd. SS. Furfurol liefert, und in dieser Beziehung auch der Rohrzucker in Betracht käme, dafs aber die SS. der Maische und Würze fast ohne Einflufs auf die Lävulose sind, die überdies in ganz verschwindender Menge darin enthalten ist. Es verbleiben somit als Furfurol liefernde Substanzen beim Maisch- und Würzekochprozefs die Bestandteile der Treber, insbesondere, da der Zellstoff auch aufser Betracht kommt, deren Pentosen, die ja als typische Furfurolbildner bekannt sind. Wie weit die Ergebnisse der Verss. die bislang üblichen Methoden zur Bestimmung der Pentosen berühren, die ja auf der Überführung derselben in Furfurol durch Kochen mit starker Salzs. beruhen, ist eine Frage für sich, die Vf. hier nicht berühren wollte. (Wchschr. Brauerei **16**. 653—54. 8/12. 1899.) PROSKAUER.

G. **Lunge**, *Zur Frage der Reinigung des Acetylens.* Vf. weist darauf hin, dafs die Reinigung des Acetylens von Phosphorwasserstoff und Schwefelverbb. vermittelst Hypochloriten, insbesondere Chlorkalk, zuerst von ihm und CEDERCREUTZ (Z. f. angew. Ch. **1897**. 651; C. **97**. II. 1058) vorgeschlagen worden ist, und dafs dieses Verf. in mannigfachsten Formen in der Technik angewandt wird. Es ist daher nicht begründet, wenn WOLFF (J. für Gasbel. **42**. 781; C. **99**. II. 1142) bei der Besprechung der für die Praxis in Betracht kommenden Reinigungsverff. des Acetylens den Namen des Vf.'s und CEDERCREUTZ nicht erwähnt und von einem WOLFF'schen Verf. spricht, das doch im wesentlichen ein Chlorkalkverf. ist. (J. für Gasbel. **42**. 869. 16/12. 1899.) ROTH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Zucker. **Aktiengesellschaft für Verzinkerei u. Eisenkonstruktion vorm. Jacob Hilgers**, Rheinbrohl, *Verf. zur Herstellung von Kandis im luftverdünnten Raum.* Die mit der Zuckerlsg. von 34 bis 39° B. gefüllten Krystallisationskästen bringt man mit einer Temperatur von 105° in einen luftdicht verschliefsbaren, liegenden Cylinder u. erzeugt nach zwei Stunden eine Luftverdünnung von 30 bis 40 cm am Vakuummeter. Hierdurch wird aus dem Cylinder die warme Luft abgesaugt und der Zuckerlösung Gelegenheit gegeben, sich schnell und ganz gleichmäfsig abzukühlen, ohne dafs eine eigentliche Verdampfung eintreten könnte, da sich auf der Zuckerlsg. schnell eine dies verhindernde Krystallisationshaut bildet. Die Krystallisation ist schon in 5 bis 6 Tagen beendigt, und man erhält bis 10 Prozent mehr an Kandis. Ferner bildet sich kein Invertzucker, da die sonst übliche anhaltend hohe Temperatur der Kandisstuben vermieden wird, und man erhält daher aus der Mutterlauge wieder ein dem ersten Produkt gleiches Produkt. Die Krystallisationskästen ruhen in dem Cylinder über einander auf Schienen u. können durch Röhren zu beiden Seiten des Inneren des Cylinders auf die Temperatur von 105° erhitzt werden. (Patentbl. **20**. 914. DRP. 104324. 1/7. 98.)

H. **Volquartz**, Heilbronn a. N., *Elektrisch betriebene Vorrichtung zur Regelung der Materialzufuhr für Rübenschnitzel- und anderen Zerkleinerungsmaschinen.* Die Regelung der Materialzufuhr wird dadurch erreicht, dafs, sobald das Material im Füllrumpf der Maschine bis zu einer gewissen Höhe herabgesunken ist, ein elektrischer Kontakt, durch eine in einer Aussparung der Füllrumpfwand angeordnete, seitliche Klappe geschlossen und dadurch ein Elektromotor in Bewegung gesetzt wird, der einen Förderapp. antreibt und Material so lange zuführt, bis wieder der Normalstand im Füllrumpf erreicht ist. (Patentbl. **20**. 872. DRP. 104865. 18/5. 98.)

Louis Rivière, Paris, *Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften durch Carbide der Erdalkalimetalle, besonders Calciumcarbid.* Man reinigt die Säfte durch Erdalkalien, besonders Kalk im Entstehungszustande durch Einbringen von Calciumcarbid (oder Barium- oder Strontiumcarbid), wobei sich als Nebenprodukt Acetylengas bildet, welches zur Beleuchtung benutzt wird. (Patentbl. **20**. 938. DRP. 105208. 24/9. 97.)

Max Stentzel, Eichenbarleben b. Magdeburg, *Verfahren zur Reinigung von Schleuderablaufsirup mittels Ätzkalks, Kohlensäure und schwefliger Säure.* Der Ablaufsirup wird mit gereinigtem Dünnsaft verdünnt, unter Zusatz von 3 Prozent Ätzkalk, gesondert von den anderen Säften des Fabrikbetriebes, stark gekocht, um die Pektinstoffe zu zers. und die Viskosität des Sirups zu vermindern, und zunächst mit Kohlens. und nach Filtration mit schwefliger S. saturiert. (Patentbl. **20**. 938. DRP. 105320. 26/5. 97.)

Ludwig Fuchs, Lundenburg, Mähren, *Einlagen für Zuckerformkasten zur Herstellung von Stangenzucker für die Würfelzuckerfabrikation.* (Patentbl. **20**. 938. DRP. 105434. 17/5. 98.)

Tabak. **Emil Landfried**, Heidelberg, *Nikotin absorbierende Patrone für Tabakspfeifen.* Um nur Nikotin und nicht andere basische Stoffe des Rauches, welche dessen Aroma bedingen, zurückzuhalten, verwendet man in Tabakspfeifen Patronen, welche mit molybdänsauren Salzen gefüllt sind. Nikotin bildet mit molydänsauren Salzen in alkal. und neutraler Lsg. unlösliche Doppelverbindungen, während dies bei anderen im Rauch enthaltenen Basen nicht der Fall ist, so daſs dieselben dem Rauch erhalten blieben. (Patentbl. **20**. 850. DRP. 105197. 10/12. 97.)

Zündwaren. **Sören Lemvig Fog** und **Agge Georg Kirschner**, Kopenhagen, *Verfahren zum Imprägnieren von Zündhölzern.* Bei dem bekannten Verf. zur Herstellung von Zündhölzern ohne Kopf werden die trockenen Zündhölzer durch Eintauchen in eine Lsg. mit den die Entzündbarkeit bewirkenden Substanzen imprägniert. Der hierbei auftretende Übelstand, daſs die Imprägnierungsflüssigkeit infolge der Kapillarität des Holzes höher steigt, als das Zündholz eingetaucht wird, wird durch vorheriges Durchnässen der Hölzer vermieden. Beim Eintauchen der nassen Zündhölzer kommt die Kapillarität des Holzes nicht zur Geltung. (Patentbl. **20**. 935. DRP. 105639. 25/10. 98.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Badische Anilin- und Sodafabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Isatin, bezw. isatinsauren Salzen und deren Homologen neben Indigoleukokörpern.* Durch Erhitzen der verschiedenen aromatischen Glycine mit Alkalinen u. alkalischen Erden erhält man Leukoverbb., welche in Indigo, bezw. substituierte Indigofarbstoffe überführbar sind (vgl. die Patente 54626 u. 56273, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 380 u. 498, bzw. C. **91**. I. 560 u. II. 144 u. ihre Zusätze, ferner Patent 85071; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 250. R., bzw. C. **96**. I. 680). In diesen Patentschriften ist erwähnt, daſs zur Vermeidung der Oxydation und des Verbrennens der organischen Substanz das Erhitzen unter Ausschluſs von Luft vorgenommen werden muſs. Es wurde nun gefunden, daſs die Oxydation der organischen Substanz durch Zuführung einer beschränkten Luftmenge so geleitet werden kann, daſs ein Teil der Indigoleukoverbb. zur Isatinen, bezw. isatinsauren Alkalien oxydiert wird. Zur Ausführung des Verf. wird das Gemisch des Glycins mit dem Alkali zweckmäſsig in lockerer lufthaltiger Form derart auf Temperaturen über 200° Grad erhitzt, daſs die in dem Pulver eingeschlossene Luft oxydierend wirken kann.

Aus dem durch Auflösen der Schmelze im W. und Abscheiden des Indigos erhältlichen Mutterlaugen können die isatinsauren Salze, eventuell mit anderen Salzen vermischt, durch vorteilhaft im Vakuum stattfindendes Konzentrieren gewonnen werden.

Die isatinsauren Salze können entweder als solche oder zur Herstellung von Isatin Verwendung finden. Ein gleiches gilt für die substituierten Isatine. Die Eigenschaften des gewöhnlichen und des p-Methylisatins, sowie der hierzu gehörigen isatinsauren Salze sind mit den in der Litteratur beschriebenen übereinstimmend.

Die Eigenschaften des o-Methyl- und m-Xylylisatins und der dazu gehörigen Isatinsäuren sind denjenigen der vorigen ähnlich. (Patentbl. **20.** 849. DRP. 105102. 14/4. 98.)

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung aromatischer Paraamidoaldehyde und ihrer Derivate.* Das Verfahren des Patentes 103578 ist dahin abgeändert, daſs man die aromatischen Hydroxylaminverbb. nicht fertig gebildet, sondern im Entstehungszustand auf das Amin und Formaldehyd einwirken läſst. Dies kann bewirkt werden durch Reduktion des Gemisches von Nitrokörper, Amin und Formaldehyd bei Gegenwart einer S., sei es durch Eintragen eines Reduktionsmittels, wie Zinkstaub, Aluminiumpulver, Eisenspäne etc., sei es durch Einwirkung elektrisch entwickelten Wasserstoffs. Dabei hat sich gezeigt, daſs die verschiedenartigsten Substituenten wie Chlor, die Hydroxyl-, die Methylgruppe etc. der in Metastellung hierdurch substituierten Amine die Reaktion in keiner Weise beeinträchtigen, sondern (wie z. B. die Chlorsubstitution) erleichtern. In beiden Fällen scheiden sich die entstehenden Aldehyde wie beim Verf. des Hauptpatents verbunden mit m-Anilin-, bezw. Toluidinsulfos. als Benzylidenverbb. ab, welche in der dort beschriebenen Weise (durch Kochen ihrer Lsgg. mit Alkalien oder SS.) in ihre Komponenten zerlegt werden. Von den zur Verwendung kommenden alkylierten Chloraminen sind die folgenden noch unbekannt und werden durch ihre Siede-, bezw. Schmelzpunkte nachfolgend charakterisiert:

		Kp. bei 740 mm
Monoäthyl-m-chloranilin,	farbloses, sich bald bräunendes Öl...	243 bis 244° C.,
Diäthyl-m-chloranilin,	„ „ „ „ „	248 bis 249° C.,
Monomethyl-p-chlor-o-toluidin,	„ „ „ „ „	245 bis 246° C.,
Monoäthyl-p-chlor-o-toluidin,	„ „ „ „ „	252 bis 233° C.,
o-m-Dichlordimethylanilin,	„ „ „ „ „	242 bis 243° C.,

m-m-Dichlordimethylanilin krystallisiert in groſsen, weiſsen, rhombischen Tafeln, die bei 55° C. schmelzen, Kp. bei 264° C.

Ihre Darstellung erfolgt in bekannter Weise durch Erhitzen der Chlor- oder Bromhydrate der betreffenden Chloraniline entweder für sich oder bei Gegenwart von freiem Amin mit Methyl- oder Äthylalkohol in Autoklaven auf 200 bis 240° C. während 10 bis 12 Stunden. Die vollkommene Reinigung der Monoalkylchloramine geschieht durch ihre Überführung in die Acetylverbb. und Spaltung der letzteren durch Säuren.

Im Gegensatz zu diesen durch scharfen Siedepunkt sich auszeichnenden Verbb. sind sämtliche sich von m-Chloraminen ableitenden Benzylverbb. wenig charakteristische dickflüssige, nicht destillierbare u. nicht krystallisierende Öle, welche auch in verdünnten Säuren sich nicht mehr lösen. Dargestellt wurden nach dem neuen Verf. von bekannten Aldehyden der *Dimethyl-p-amidobenzaldehyd* und der *o-Chlordimethyl-p-amidobenzaldehyd;* von unbekannten die folgenden: *o-Chlor-p-amido-m-toluylaldehyd* aus p-Chlor-o-toluidin, kleine gelbe Kryställchen, die bei 153° schm., mit Salzs. sich orangerot färben, aber erst beim Kochen mit verdünnter Salzs. mit gelber Farbe in Lsg. gehen. Löst sich in Äther und Benzol ziemlich schwer, etwas leichter in Alkohol. — *o-Chlormonomethyl-p-amido-m-toluylaldehyd* aus p-Chlormonomethyl-o-toluidin. Lange, schwach gelbliche Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 157°. Löst sich leicht in konzentrierter Salzs., fällt aber auf Wasserzusatz sofort wieder aus. In Äther, Alkohol und Benzol in der Kälte wenig, ziemlich leicht dagegen in der Hitze löslich. In W. fast unlöslich. — *o-Chlormonoäthyl-p-amido-m-toluylaldehyd* aus p-Chlormonoäthyl-o-toluidin. Feine, bei 78—79° schmelzende gelbliche Nädelchen (aus verdünntem Sprit). In Alkohol u. Äther schon in der Kälte sehr leicht löslich, weniger löslich in Bzl. Die salzsaure Lsg. dissociiert auf Wasserzusatz. — *o-Chlormonobenzyl-p-amido-m-toluylaldehyd* aus p-Chlormonobenzyl-o-toluidin. Wird in Form einer zähflüssigen harzigen Masse erhalten. Unlöslich in Säuren. Leicht löslich in Ä., Alkoh. und Bzl. — *o-Chlormonoäthyl-p-amidobenzaldehyd* aus m-Chlormonoäthylanilin. Verfilzte gelbliche Krystallnädelchen vom Schmelzpunkt 101°. Löslichkeit wie beim o-Chlormonoäthyl-p-amido-m-toluylaldehyd. — *o-Chlordiäthyl-p-amidobenzaldehyd* aus m-Chloräthylanilin. Bildet ein bei Zimmertemperatur leicht bewegliches, bei 0° dickflüssiges, rötlichgelbes Öl. Löst sich leicht in konzentrierter Salzs., fällt aber beim Verdünnen mit W. sofort wieder aus. — *o-Chlormonobenzyl-p-amidobenzaldehyd* aus m-Chlormonobenzylanilin. Gleicht vollständig dem o-Chlormonobenzyl-p-amido-m-toluylaldehyd. — *o-Chloräthylbenzyl-p-amidobenzaldehyd* aus m-Chloräthyl-

benzylanilin. Bildet ein bräunliches, mit Alkohol, Ä. und Bzl. mischbares, dickflüssiges Öl. Löst sich in konzentrierter Salzsäure, wird aber durch wenig W. sofort gefällt. — *o-Oxydimethyl-p-amidobenzaldehyd* aus Dimethyl-m-amidophenol. Schwach bräunlich gefärbte Prismen oder auch Blättchen. Schm. bei 79 bis 80°. Löst sich sehr leicht in Alkohol, Ä. und Bzl., ebenso in Salzs., aus letzterer Lsg. krystallisiert der Aldehyd bei Verdünnen mit W. nach kurzer Zeit wieder aus. — *o-Oxydiäthyl-p-amidobenzaldehyd* aus Diäthyl-m-amidophenol. Im reinen Zustande fast farblose, jedoch gewöhnlich etwas bräunlich oder rötlich gefärbte Prismen vom F. 97°. Sll. in Ä., A. u. Bzl. Beim Verdünnen der salzsauren Lsg. mit W. krystallisiert der Aldehyd sofort wieder aus. — *Dimethyl-p-amido-o-toluylaldehyd* aus Dimethyl-m-toluidin. Weiſse, dünne Krystallblättchen (aus verdünntem Sprit). Schm. bei 67°. Löst sich sehr leicht in Alkohol, Ä., Bzl., ebenso in Salzs. Letztere Lsg. läſst sich mit W. verdünnen, ohne daſs Dissociation eintritt. — *o,o-Dichlor-p-amidobenzaldehyd* aus m,m-Dichloranilin. Schwach gelbliche Nadeln, welche durch konzentrierte Salzs. orange gefärbt werden und beim Erhitzen sich mit gelber Farbe lösen. Verdünnen mit heiſsem W. giebt eine farblose Lsg., aus welcher beim Erkalten der Aldehyd auskrystallisiert. Schm., rasch erhitzt, bei 203 bis 205°, bei langsamem Erhitzen geht er unter Wasserabgabe in ein unschmelzbares Kondensationsprodukt über. Löst sich leicht in Ä., Alkohol und heiſsem Bzl. — *o,o-Dichlordimethyl-p-amidobenzaldehyd* aus m,m-Dichlordimethylanilin. Rötliche kleine Nadeln vom F. 167°. Schwer löslich in Äther. Leicht löslich in heiſsem Alkohol oder Bzl. Die salzsaure Lsg. dissociiert sofort mit W. — *o,m-Dichlordimethyl-p-amidobenzaldehyd* aus o,m-Dichlordimethylanilin. Aus verdünntem Sprit: Verfilzte, schwach gelbliche Nädelchen. Sublimiert unter teilweiser Zers. in langen weiſsen Nadeln, die bei 170° schm. Unlöslich in verdünnten Säuren, auch in konzentrierten Salzs. wenig löslich. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Ä. und Bzl. (Patentbl. **20**. 849. DRP. 105103. 29/7. 98.; Zus.-Pat. zu 103578. 9/1. 98.; vgl. C. **99** I. 926.)

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung aromatischer Paraamidoaldehyde und ihrer Derivate.* Das Verf. der Patente 103578 und 105103 wird derart abgeändert, daſs der Formaldehyd nicht gleichzeitig mit der Hydroxylaminverb. auf die Amine zur Einw. gebracht wird, sondern daſs zuerst gemäſs dem Patent 95184 (vgl. C. **98**. I. 541), bezw. dessen Zusatzpatenten 95600, 96851, 96852 und 97710 (vgl. C. **98**. I. 812. II. 159 und 616) der Formaldehyd in molekularem Verhältnis mit dem betreffenden Amin bei Ggw. einer S. in Verb. gebracht u. erst das entstandene Amidobenzylalkoholderivat der Einw. einer entweder fertig gebildeten oder nascierenden aromatischen Hydroxylaminverb. ausgesetzt wird. Ebenso wie bei den früheren Verf. erhält man als Reaktionsprodukte die Benzylidenverbb. der Paraamidoaldehyde, welche zur Spaltung in Aldehyd und Amin bezw., Amidosulfos. in schon beschriebener Weise mit verdünnten Säuren oder Alkalien erhitzt werden. Beschrieben ist die Darstellung der bereits bekannten Aldehyde:

p-Amido-m-toluylaldehyd, Monoäthyl-p-amidobenzaldehyd und Dimethyl-p-amidobenzaldehyd, bezw. deren Benzylidenverbb. (Patentbl. **20**. 850. DRP. 105105. 11/12. 98.; II. Zus.-Pat. zu 103578. 9/1. 98.; vgl. I. Zus.-Pat. 105103 vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen der Triphenylmethanreihe.* Das Verf. zur Darst. von Leukobasen der Triphenylmethanreihe besteht darin, daſs man *Blausäuresesquichlorhydrat* bei 120 bis 150° einwirken läſst auf tertiäre Amine der Benzolreihe. Es bilden sich zuerst Benzhydrylaminderivate, diese setzen sich mit einem anderen Molekül eines tertiären Amins um nach der Gleichung:

$$[C_6H_4N(CH_3)_2]_2CH\cdot NH_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 = NH_3 + [C_6H_4N(CH_3)_2]_3CH.$$

Läſst man z. B. Blausäuresesquichlorhydrat auf Dimethylanilin einwirken, so tritt Kondensation ein, ohne daſs es nötig ist, Aluminiumchlorid zuzufügen. Höchstwahrscheinlich verläuft die Reaktion zunächst analog der Einw. des Blausäuresesquichlorides auf Kohlenwasserstoffe u. Phenoläther gemäſs Patent 103858 (vgl. C. **99**. II. 948), indem sich intermediär das *Tetramethyldiamidobenzhydrylamin*, d. h. die *Leukobase des Auramins:*

$$[C_6H_4N(CH_3)_2]_2CH\cdot NH_2$$

bildet. Diese Verb. setzt sich indessen, wie durch Patent 64270 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. R. 927 und C. **93**. I. 240) bekannt geworden ist, gemäfs obiger Gleichung sofort mit einem weiteren Molekül Dimethylanilin zur *Leukobase des Krystallvioletts* um. Das Reaktionsprodukt wird in W. gegossen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es hinterbleibt dann in fast theoretischer Ausbeute die Leukobase des Krystallvioletts. Durch Erwärmen mit wenig A., wodurch die Verunreinigungen entzogen werden, wird dieselbe in weifsen, silberglänzenden Blättchen erhalten, die aus einer Mischung von Bzl. und Ligroïn in Form prächtiger weifser Nadeln krystallisieren und direkt den richtigen Schmelzpunkt 173° zeigen. In analoger Weise erhält man die Leukobase aus Methylbenzylanilin. Die nach dem Abtreiben des überschüssigen Methylbenzylanilins hinterbleibende Leukobase wird mit Salzs. aufgenommen u. durch Zusatz von Natriumacetat wiederum ausgefällt. Sie scheidet sich dabei als Öl ab, welches nach einiger Zeit dickflüssig wird. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz mit etwas warmem A. behandelt, wobei ll. Verunreinigungen in Lsg. gehen. Der Rückstand wird in Ä. gelöst, abfiltriert und die Lösung zur Trockne verdampft. Die Base hinterbleibt als braunes, bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssiges Öl, welches gegen 0° zu einer spröden M. erstarrt. Dieselbe ist in kaltem A. sehr schwer l., etwas leichter in heifsem, unlöslich in Ligroïn. In Bzl., Ä. und Eisessig löst sich die Substanz schon in der Kälte in jedem Verhältnis. Die Lösung in Eisessig nimmt bei Zusatz von etwas Bleisuperoxyd sofort eine tief blaugrüne Farbe an. (Patentbl. **20**. 850. DRP. 105198. 20/3. 98.)

Franz Kunckell, Rostock i. M. *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Amidoketonen.* Das Verf. zur Darst. von aromatischen Amidoketonen besteht darin, dafs man die Acetylderivate aromatischer Amine mit Säurehalogeniden bei Ggw. von Aluminiumchlorid behandelt und die entstehenden Acetylamidoketone durch Erhitzen mit Säuren spaltet. Man läfst z. B. einwirken: Acetylbromid auf Acetanilid; Chloracetylchlorid auf Acetanilid, Acet-p- und o-toluidid; Brompropionylchlorid auf Acetanilid und erhitzt die acetylierten Amidoketone mit Salzs. Das Verfahren erläutert folgendes Beispiel: Man giebt zu einer Mischung von 20 g Acetanilid, 50 g Acetylbromid und 50 g Schwefelkohlenstoff innerhalb von 5 bis 10 Minuten 70 g gepulvertes Aluminiumchlorid. Die M. färbt sich unter starker Erwärmung intensiv rot. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man darauf noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Man giefst nun den Schwefelkohlenstoff ab und versetzt den Rückstand mit Eiswasser. Die braune bröckelige M. wird abfiltriert, in wenig A. gelöst, etwas mit Tierkohle gekocht und filtriert. Das Fitrat verdünnt man mit W.; es scheiden sich dann bald rötlich-weifse Krystalle aus, die bei 165—167° schmelzen und der Analyse nach das *p-Acetylacetanilid* sind. Die Ausbeute betrug 15,5 g, die beim Kochen mit 60 g 15%ig. Salzs. 11 g *p-Amidoacetophenon* ergaben. In gleicher Weise erhält man aus Acetanilid und Chloracetylchlorid *Acetamidochloracetophenon*, in A. schwerl., aus Chloroform und A. in weifsen Nadeln krystallisierend, F. 212°, woraus wie oben durch Verseifen mit Salzs. das *p-Amidochloracetophenon* entsteht; dasselbe bildet gelbe Blättchen, F. 146—147. In gleicher Weise entsteht aus o-Acettoluidid das *Acetamidomethylchloracetophenon* (F 143°) und das zugehörige *Amidomethylchloracetophenon* (F. 85°); aus p-Acettoluidid ein isomeres *Acetamidomethylchloracetophenon* (F. 122°) und das entsprechende *Amidomethylchloracetophenon* (F. 75°); ebenso mit Brompropionylbromid und Acetanilid das *p-Acetamidobrompropiophenon* (F. 122°) und das entsprechende *p-Amidochlorpropiophenon* (F. 98°); die verseifende Salzs. bedingt den Austausch des Bromatoms gegen Chlor. Wird an Stelle der Salzs. Bromwasserstoffs. angewendet, so entsteht *p-Amidobrompropiophenon* (F. 110—111°). Nach dem Verf. des Patents 56971 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 685 u. C. **91**. II. 447) konnten diese Amidoketone nicht erhalten werden. (Patentbl. **20**. 850. DRP. 105199. 6/7. 98.)

Schlufs der Redaktion: den 3. Jan. 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 4. 24. Januar.

Apparate.

M. Kuhara und **M. Chikashigé**, *Neue Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes.* Statt Kapillarröhrchen verwenden Vff. zwei Deckgläschen, wie solche beim mikroskopischen Arbeiten in Gebrauch sind, verteilen die Substanz durch Pressen der Deckgläschen dünn und gleichmäfsig zwischen dieselben und klemmen dann die Gläschen in einen Halter aus Platinblech ein. (Fig. 12 u. 13.) Die Erwärmung findet in einem, als Luftbad dienenden Becherglase statt, das in ein zweites, mit Schwefels. gefülltes Becherglas eingesetzt wird. Derjenige Punkt, bei welchem die Deckgläschen durchsichtig werden, ist der F. Nach dieser Methode erwies sich der F. von Phtals., der bisher von 184—213° angegeben wird, als scharf 203°. (Chem. News **80**. 270—71. 8/12. 1899. Kaiserl. Univ. Kyóto. Japan. Chem. Lab.) WOY.

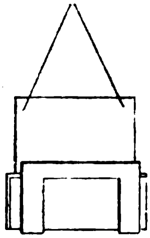


Fig. 13.

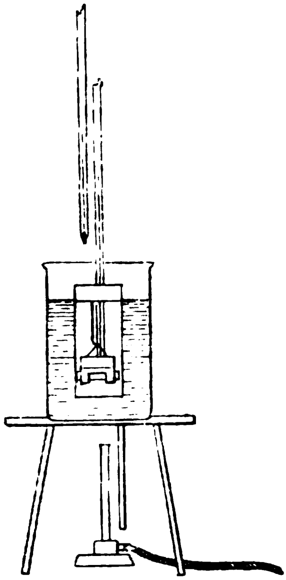


Fig. 12.

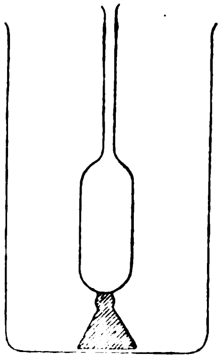


Fig. 14.

Fig. 15.

Heinrich Göckel, *Neues Pyknometer, speziell für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes leichter Flüssigkeiten.* Das neue Pyknometer (Fig. 14) ist mit einem massiven, polierten Glasfufs versehen, so dafs es bei Einstellung in W., auch wenn es mit spezifisch sehr leichten Fll. gefüllt ist, nicht umfällt. Es hat ferner den Vorteil, dafs sein Körper allseitig, namentlich auch mit der Bodenfläche mit dem W. in Berührung kommt. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1194. 12/12. 1899. Chem.-Lab. der Thüring. Glasinstrumentenfabrik von ALT, EBERHARDT u. JÄGER in Ilmenau.) WOY.

Hans Friedenthal, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Wirksamkeit von Fermentlösungen.* Als Ausgangspunkt für die Messung der Fermentwirkung wird die Zahl der durch eine bestimmte Fermentmenge in einer gewissen Zeit gebildeten Moleküle genommen und durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Als Fermenteinheit wird diejenige Menge bezeichnet, welche in einer Minute in 1%ig. Lsg. des zu verdauenden Körpers den Gefrierpunkt um 0,1° herabsetzt. Die Bestimmungen werden mit einem abgeänderten Beckmann'schen App. (Fig. 15) ausgeführt.

Das Thermometer ist von +1 bis —5° geteilt, und zwar in $^1/_{50}$-Grade. Das Gefäfs, in welches die Kugel des Thermometers eintaucht, ist viel kleiner, als bei dem Beckmann'schen Apparate, zu einer Bestimmung braucht man nur 6 ccm Fl. Der Beckmann'sche Luftmantel ist weggelassen, das Gefriergefäfs taucht direkt in die Kältemischung, die durch Auflösen von Salzen (Ammoniumnitrat oder Rhodankalium) in W. hergestellt wird. Der Fehler der Bestimmungen beträgt 3—5%. (Centr.-Bl. f. Physiol. **13**. 481—85. 9/12. [23/11.] 1899. Berlin. Speziell-physiolog. Abteilg. des physiolog. Inst.) Siegfried.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. E. Trevor, *Thermische Koeffizienten.* Die Abhandlung betrifft die Ableitung der funktionellen Beziehung der thermischen Koeffizienten Y_1 und Y_2 der Wärmegleichung:

$$\alpha' Q = Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2,$$

in welcher x_1 und x_2 die unabhängigen Veränderlichen des Systems darstellen, und gewissen Fundamentalfunktionen — der Energie, den „charakteristischen Funktionen" von Massieu und der χ-Funktion von Gibbs — und den partiellen Ableitungen dieser Funktionen. — Die Ergebnisse dieser rein mathematischen Unters. können nicht auszugsweise mitgeteilt werden. (The Journ. of Physical Chem. **3**. 523—47. Nov. [August] 1899. Cornell Univ.) Böttger.

Paul Saurel, *Über die Theoreme von Robin und Moutier.* Der Vf. giebt eine Ableitung der Theoreme von Robin (Duhem, Mécanique Chim. I. 158) und Moutier (Duhem I. 191), welche die Abhängigkeit des thermodynamischen Potentials bei konstanter Temperatur vom Volum, resp. bei konstantem Druck von der Entropie betreffen. Es ergiebt sich aus derselben Gleichung die bekannte Formel von Clapeyron-Clausius. (The Journ. of Physikal. Chem. **3**. 548—50. Nov. [22/5.] 1899. Bordeaux.) Böttger.

Wilder D. Bancroft, *Hydrate in Lösung.* Der erste Teil der Abhandlung betrifft Einwände gegen die von Nernst (Theoretische Chemie 430) gegebene Ableitung des Einflusses der Konzentration auf die Hydratbildung eines gel. Stoffes.

Für den Fall des Zerfalls eines Hydrats und der gleichzeitigen elektrolytischen Dissociation wird gezeigt, dafs durch Verdünnung der Lösung Zersetzung des Hydrats eintritt. Über den Einflufs der Hydratbildung auf die Abweichungen vom Ostwald'schen Verdünnungsgesetz ergiebt sich, dafs die letzteren durch die Annahme der Existenz von Hydraten nicht hinreichend erklärt werden, wie andererseits aus der Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes für binäre Elektrolyte nicht folgt, dafs der undissociierte Teil nicht hydratisiert ist. Tritt Hydratisierung eines Ions ein, so ist das Verhältnis der Konzentrationen des hydratisierten und des nicht hydratisierten Ions bei konstanter Konzentration des Wassers gleich, falls nicht sekundäre elektrolytische Dissociation eintritt. (The Journ. of Physikal. Chem. **3**. 551—54. November. 1899. Cornell Univ.) Böttger.

J. J. van Laar, *Über die teilweise Association der Flüssigkeitsmoleküle.* Nach den Unterss. von RAMSAY und SHIELDS sind W., A. und SS. assoziiert. Der Associationsgrad und das Molekulargewicht der Flüssigkeitsmoleküle läßt sich auf Grund bekannter Formeln berechnen, die die Beziehungen zwischen der Associationswärme und dem Temperaturkoeffizienten der Association ausdrücken. Angenäherte Konstanz der Associationswärme, nämlich 1930 cal., ergiebt sich nur, wenn man für die Flüssigkeitsmoleküle die Formel $(H_2O)_2$ annimmt. Auch Äthylalkohol bildet Doppelmoleküle. Methylalkohol und Essigs. bilden wahrscheinlich dreifache Moleküle. Aus den Dichten von Alkoholwassergemischen berechnet der Vf. die Volumänderungen, bei der Dissociation der komplexen Moleköle in einfache. Es vergrößert sich das Volum beim Übergang von 18 g W. oder von 46 g Äthylalkohol aus einfachen in Doppelmoleküle um 8,44, resp. 1,96 ccm. Bei steigender Temperatur dehnen sich die Fll. aus. Andererseits findet beim W. eine starke Kontraktion statt infolge des Zerfalls der Doppelmoleküle bei steigender Temperatur. Der Konflikt beider Wirkungen bedingt die Erscheinung des Dichtemaximums und den abnormen Ausdehnungskoëffizienten beim W. (Z. physik. Ch. **31**. 1—16; Jubelband. 22/12. 1899. Utrecht.)

BODLÄNDER.

Thomas Ewan, *Der osmotische Druck konzentrierter Lösungen.* Der osmotische Druck wurde aus den Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen nach einer auch für konzentrierte Lösungen gültigen Formel berechnet. Es mußten für diese Berechnung die folgenden Daten experimentell besimmt werden: Gefrierpunkt der Lsg., Verdünnungswärme, Temperaturkoëffizient derselben und die Volumänderung bei der Verdünnung. Es wurde daraus der von der Temperatur nahezu unabhängige Temperaturkoëffizient des osmotischen Druckes für Lsgg. von 1,38—3,35 g W. auf 1 g Zucker berechnet. Für die Änderung des osmotischen Druckes mit der Konzentration werden Formeln aufgestellt, die eine gewisse Analogie mit der Formel von VAN DER WAALS besitzen. (Z. physik. Ch. **31**. 22—34; Jubelband 22/12. 1899.)

BODLÄNDER.

Alexandre de Hemptinne, *Über die Reaktionsgeschwindigkeit.* Es wurde die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats bei Ggw. von Salzs. in Gemischen von W. und Aceton bestimmt. Die Konstanten steigen bei steigender Leitfähigkeit der Lsg., aber langsamer als diese. Es übt außer der Koncentration der Wasserstoffionen auch noch das Lösungsmittel als solches einen katalytischen Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit. In noch stärkerem Maße ist das der Fall bei der Verseifung in Gemischen von W. und Glycerin. Hier ließ sich keine Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit feststellen, weil die Essigs. in Ggw. von Salzs. auf das Glycerin schwach esterifizierend wirkt. Es scheint, daß die Fähigkeit des Glycerins, Essigs. aufzunehmen, deren Abspaltung aus dem Methylester erleichtert. (Z. physik. Ch. **31**. 35—41; Jubelband 22/12. 1899.) BODLÄNDER.

F. G. Donnan, *Über die Natur der Seifenlösungen.* Indem der Vf. käufliches Rüböl aus einer engen Öffnung in Lsgg. von Natronlauge verschiedener Konzentration fließen ließ und die Anzahl der Tropfen feststellte, beobachtete er, daß die von einer gegebenen Menge Öl gebildete Tropfenzahl um so größer wird, je höher die Konzentration der Natronlauge war. Betrug die Zahl im W. 80, so betrug sie in 0,0011 normaler Natronlauge 430. Ähnliches ergaben Versuche mit Natriumkarbonatlsgg. Es findet also an der Grenze zwischen Öl und alkalischer Fl. eine starke Verminderung der Oberflächenspannung statt. Diese rührt her von der B. von Seife durch die Einw. des Alkalis auf die freie S. des natürlichen Öls. Gereinigtes neutrales Öl zeigt keine Verminderung der Oberflächenspannung. Andererseits giebt eine 0,3%ige Lsg. von Stearins. in flüssigem Paraffin ebensolche Erscheinungen in bezug auf Emulsion und Oberflächenspannung wie das natürliche Rüböl. Von den

Fettsäuren bewirken nur die höheren von der Laurins. an B. der Emulsion. Der Vf. bringt dies in Zusammenhang mit den von KRAFFT beobachteten Siedeerscheinungen dieser Lsgg. Die Seife konzentriert sich an der Oberfläche der Flüfsigkeitsschicht, und es wird dadurch die Arbeit, welche für eine Vergröfserung der gemeinschaftlichen Oberfläche nötig ist, auf einen viel kleineren Betrag herabgedrückt. (Z. physik. Ch. **31**. 42—49; Jubelband, 22/12. 1899.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

A. E. Delacroix, *Antimonsäuren u. Antimoniate.* Die früher (J. Pharm. Chim. [6] **6**. 337; C. **97**. II. 995) *Pyro-* u. *Orthoantimonsäure* genannten SS. werden vom Vf. jetzt als *Tetra-* u. *Triantimonsäure* bezeichnet. Die Tetraantimons. bildet saure oder einbasische Salze der Formel $(Sb_2O_5)_4M_2O$ u. neutrale oder zweibasische Salze der Formel $(Sb_2O_5)_2M_2O$. Die Triantimonsäure liefert einbasische Salze der Formel $(Sb_2O_5)_3M_2O$, neutrale oder zweibasische Salze, $(Sb_2O_5)_3(M_2O)_2$, dreibasische Salze, $(Sb_2O_5)_2(M_2O)_2$, und andere komplizierter zusammengesetzte Salze.

Tetraantimonsäure. Das kryst. Hydrat $Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$ derselben wird durch Ausfrieren einer Lsg. der S. erhalten; dünne, auf polarisiertes Licht einwirkende Blättchen, welche über H_2SO_4 1 Mol. H_2O und beim Erhitzen auf 100° 2 Mol. H_2O verlieren. Die Alkalisalze der Tetraantimonsäure sind l. in W., unl. in mit anderen Salzen gesättigtem W. Die zweibasischen Salze, durch Sättigen der S. mit Alkalibasen erhalten, werden durch Zusatz von A. aus ihren wss. Lsgg. ausgefällt. Dieses geschieht bei den einbasischen Salzen nicht. — Na-Salz, $(Sb_2O_5)_2Na_2O \cdot 9H_2O$, weifse Blättchen; wird in wss. Lsg. gespalten. — Das einbasische Salz $(Sb_2O_5)_4Na_2O$ wurde nicht isoliert, sondern nur in Lsg. erhalten. — Das gemischte Salz $(Sb_2O_5)_4Na_2O$, $(Sb_2O_5)_2Na_2O \cdot 10H_2O$ wurde auf verschiedenen Wegen gewonnen. — Zweibasisches K-Salz, $(Sb_2O_5)_2K_2O \cdot 9H_2O$, verliert bei 100° $4H_2O$. — Ba-Salz, $(Sb_2O_5)_2BaO \cdot 5H_2O$, ll. in konz. HCl. — Einbasisches Ba-Salz, $(Sb_2O_5)_4BaO \cdot 15H_2O$, Krystallpulver, verliert bei 100° $5H_2O$. — Bei Einw. von Baryt auf Tetraantimons. entsteht das dreibasische Ba-Salz, $Sb_2O_5BaO \cdot 2H_2O$ (bei 100°), wl. in W., ll. in HCl. — Zweibasisches Cu-Salz, $(Sb_2O_5)_2CuO \cdot 9H_2O$, grüner Nd., unl. in W., l. in Tetraantimonsäure. — Ag-Salz, ll. in w. W. — Cd-Salz und Hg-Salz lösen sich bei längerer Einw. von W. unter Zers.

Triantimonsäure. Das kryst. Hydrat $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$ wird durch Eindampfen der Lsg. bei 100° dargest., verliert über H_2SO_4 1 Mol. H_2O. — Die Darst. der Salze erfolgt wie bei den Tetraantimoniaten. Die Alkalisalze sind in W. unter Opalisierung l. — Zweibasisches Na Salz, $(Sb_2O_5)_3Na_2O \cdot 10H_2O$ (Formel? Der Ref.), verliert bei 100° $3H_2O$. — Einbasisches Na-Salz, $(Sb_2O_5)_3Na_2O \cdot 11H_2O$, l. in W. — Zweibasisches K-Salz, $(Sb_2O_5)_3(K_2O)_2 \cdot 10H_2O$, verliert bei 100° $3H_2O$. — Zweibasisches Ba-Salz, $(Sb_2O_5)_3$ $BaO \cdot 5H_2O$ (bei 100°), unl. in W., unvollständig l. in HCl, l. in Triantimonsäure. — Das Ba-Salz, $(Sb_2O_5)_{10}(BaO)_9 \cdot 18H_2O$, entsteht bei längerer Einw. von Barytw. auf Triantimons., unterscheidet sich von dem dreibasischen Triantimoniat durch die Unlöslichkeit in HCl. — Zweibasisches Cu-Salz, $(Sb_2O_5)_3(CuO)_2 \cdot 10H_2O$, unl. in W., l. in Triantimons., wl. in NH_3. — Saures Cu-Salz, $(Sb_2O_5)_3CuO \cdot 16H_2O$, entsteht, wenn Triantimons. durch Kupferacetat gefällt wird, giebt mit verd. KOH eine opalisierende Lsg. — Nach den Darlegungen von SENDERENS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 53; C. **99**. II. 515) glaubt dieser Forscher, eine neue Antimonsäure erhalten zu haben. Dieses ist nicht der Fall. Denn die nach den Angaben von SENDERENS dargestellten Lsgg. enthalten Tri- u. Tetraantimons. Die Angabe von SENDERENS, dafs die Salze seiner SS. die Zus. $Sb_2O_5 \cdot M_2O$ haben, steht im Widerspruch mit obigen Resultaten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1049—54. 20/12. 1899.) HESSE.

José Rodriquez Mourelo, *Neue Versuche über die fördernde Einwirkung des Mangans auf die Phosphoreszenz des Strontiumsulfids.* Vf. hat die in seinen früheren Arbeiten über diesen Gegenstand angestellten Verss. in verschiedener Weise abgeändert. Es ergiebt sich aus diesen Unterss., dafs frisch bereitetes und unter Luftabschlufs getrocknetes Mangancarbonat von den untersuchten Substanzen die beste Wirkung zeigt. Von dieser Verb. genügen 0,15 g, um dieselbe Wirkung wie mit 0,2 g Mangansulfat oder Wismutsubnitrat zu erzielen. In der Farbe der entstehenden Phosphoreszenz ist ein beträchtlicher Unterschied, je nachdem die aktive Substanz Mangan oder Wismut ist. Bei dem ersteren ist die Farbe sehr hell grüngelb, bei dem letzteren ausgesprochen grünblau. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1236—38. [26/12.* 1899.] Madrid. École centrale des Arts et Métiers.) Hesse.

Jos. Klaudy, *Über das Magnalium.* Der Grund, weshalb Wöhler 1866 eine brauchbare Legierung aus Al und Mg nicht erhalten konnte, lag in der Unreinheit der von ihm verwendeten Metalle und an dem unrichtigen Mg-Gehalt der Legierung. Die von Ludwig Mach kürzlich mit reinen Metallen wieder aufgenommenen Verss. hatten dagegen einen grofsen Erfolg. Ein Zusatz von 10—30% Mg verschafft der Legierung hohe Bearbeitungsfähigkeit und Festigkeit, ein solcher von weniger als 10 und mehr als 2% Mg verleiht ihr eine ausgezeichnete Walz- und Ziehbarkeit. Aufserdem können gewisse Schwermetalle zugesetzt werden, jedoch zweckmäfsig nur in solchen Mengen, dafs dadurch die D. des reinen Al nicht überschritten wird. Die Legierungen haben den Namen *Magnalium* erhalten, eine Bezeichnung, die die ganze Gruppe der Aluminiumlegierungen umfafst, weshalb auch nie von Eigenschaften des, sondern nur eines besonderen, durch seinen Mg-Gehalt charakterisierten Magnaliums gesprochen werden kann. Die Festigkeit der Legierung steigt mit dem Mg-Gehalt, während die Dehnbarkeit mit demselben fällt. Magnalium mit 2—5% Mg ist am geeignetsten für den Drahtzug, mit 5—8% als Walzmaterial, mit 12—15% als Gufsmaterial, mit 20—30% für Teilkreise an optischen und anderen Instrumenten, für Lager etc. und mit über 30% als Spiegelmaterial.

Das Gufsmagnalium mit 10—15% Mg speziell besitzt eine nahezu silberweifse Farbe und ist sehr politurfähig. In chemischer Beziehung verhält sich das Magnalium wie das Al: die D. ist kleiner als die des reinen Al, und zwar um so kleiner, je mehr Mg zugesetzt ist. Der Bruch ist unter Umständen feinkörnig, wie beim Stahl. Der F. liegt je nach der Legierung zwischen 600 und 700°, die spez. Wärme ist noch etwas gröfser wie die des Al. Das Giefsen gelingt im Vergleich zum Al ausgezeichnet; das Metall ist leicht dünnflüssig zu erhalten und füllt, in dunkelrotglühendem Zustand gegossen, die feinsten Formen sehr gut aus. Bei mäfsiger Vorsicht kann der Gufs dicht, fast porenfrei erhalten werden. Wie vorläufige Verss. ergaben, ist die Lötbarkeit mindestens so gut wie die des Al. Von ausschlaggebender Bedeutung ist aber die ausgezeichnete mechanische Bearbeitungsfähigkeit des Magnaliums, welche es in eine Reihe mit Messing und Rotgufs stellt. (Österr. Chemiker-Ztg. **2**. 636—38 u. Pharm. Post **32**. 704. 17/12. 1899. Wien.) Düsterbehn.

D. Gernez, *Über die Umwandlungstemperatur der quadratischen und orthorhombischen Varietät des Merkurijodids.* Vf. zeigt, dafs der Umwandlungspunkt genau bei 126° liegt, und dafs die Darlegungen von Wyrouboff (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **9**. 291), nach denen die Umwandlungstemperatur 75° ist, unrichtig sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1234—36. [26/12.* 1899.].) Hesse.

R. Schneider, *Über das Wismutoxydul und das Wismutsulfür.* Eine einfache Methode der Darst. des *Wismutoxyduls* ist folgende. Man giefst die salpetersaure Lsg. von 3 Tln. Bi_2O_3 in schwach überschüssige verd. Kalilauge, süfst das Hydroxyd aus u. überträgt es mit luftfreiem W., das 2% KOH enthält, in eine ver-

schliefsbare Flasche. Unter gutem Schütteln läfst man in dünnem Strahle langsam eine klare kalische Lsg. von 1,45 Tln. $SnCl_2 + 2H_2O$ zufliefsen, füllt mit luftfreiem W. auf, verschliefst und schüttelt häufig um. Der Nd. ist erst bräunlich, dann gleichmäfsig fast schwarz. Durch Dekantieren, erst mit verd. Kalilsg., dann mit W. unter Luftabschlufs, wird er frei von Sn und reines Wismutoxydul. Wenn die bei der Reduktion verwendete Kalilauge schwächer also 2%ig ist, bleibt der Nd. locker und flockig, ist sie stärker, so wird er schnell ein dichtes, schwarzgraues Pulver. (Hydrat und anhydrisches Oxydul?) Gelbes Bi_2O_3 läfst sich bei grofser Vorsicht ebenso, u. zwar gleich zu dem dichten Pulver reduzieren. Die Eigg. stimmen mit den früher angegebenen überein. Das Prod. ist ganz homogen und läfst sich nicht durch Schlämmen trennen in Bi und Bi_2O_3. Feucht der Luft ausgesetzt, oxydiert es sich durch die ganze Masse zu weifsen Hydroxyd. — Vf. geht sodann auf die Arbeiten von VANINO und TREUBERT Ber. Dtsch. chem. Ges **31**. 1113 u. 2267. **32**. 1072; C. **98**. II. 89. 855. **99**. I. 1101) ein. Er betont, dafs diese bei den Verss. der II. Mitteilung wenigstens zu Anfang der Operationen immer überschüssiges SnO gehabt haben, so dafs met. Bi entstehen mufste. Ferner dürfe man nicht auf ein Gemisch von Bi und Bi_2O_3 schliefsen, weil BiO durch Salzs. oder alkal. Lsgg. von Weins. oder Glycerin zu Wismutoxydsalzen unter Hinterlassung von met. Bi gelöst wurde. BiO wird als Suboxyd durch diese Mittel zersetzt wie Cu_2O durch Sauerstoffss. oder HgJ durch KJ-Lsg. — Die Erklärung der bei der Reduktion von Bi_2O_3 auftretenden Erscheinung durch Annahme der B. von coll. Bi (vergl. die Arbeiten von ZSIGMONDY und von LOTTERMOSER) pafst höchstens auf die erste der früher angegebenen Methoden (POGG. Ann. **88**. 60), aber nicht auf die späteren. Das vom Vf. dargestellte Bismutostannat kann kein Gemisch von Bi, Bi_2O_3 und Zinns. sein, da es zu harten glasigen Stücken eintrocknet, die ganz homogen sind. Die Einwände, die VANINO und TREUBERT gegen die Existenz des *Wismutsulfürs* erhoben haben, sind nicht stichhaltig. BiS hinterläfst beim Behandeln mit Salzs. Bi in schwammigem Zustande, was bei einem Gemenge von Bi und Bi_2S_3 nicht der Fall ist. Vf. hat *Wismutsulfür* neu dargestellt durch Erhitzen von trocknem BiO in luftfreiem H_2S. Schiefergraues, dichtes, homogenes Pulver. An der Luft ziemlich beständig. Zers. in trockener Kohlens. bei Rotglut zu Bi und Bi_2S_3. — Dafs das BiO je nach Darst. und Reinheit verschieden aussieht, hat seine Analogie bei anderen Oxyden (PbO, Cr_2O_3). (J. pr. Chem. [2] **60**. 524—43. 7/12. [Oktober] 1899. Berlin.)
RASSOW.

E. Vigouroux, *Über das Molybdänsilicid.* 100 g kryst. Si werden mit 250 g des durch Calcinieren von Ammoniummolybdat erhaltenen Gemenges von MoO_3 u. MoO_2 gemischt, in einem Kohlentiegel im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 1000 Amp. u. 50 V. erhitzt. Der hierbei entstehende Metallklumpen wird als Anode in verd. HCl getaucht, in welche ein Kohlestreifen als Kathode eingesenkt ist. Nach mehrfacher Behandlung des so gereinigten Prod. mit Königswasser und KOH, HF und W. erhält man ein Krystallgemenge von Molybdänsilicid, Eisensilicid u. Kohlenstoffsilicium. Durch Schlämmen mit Kadmiumwolframat wird letzteres entfernt. Ein fast eisenfreies Prod. läfst sich nur sehr schwierig erhalten. Das reine Molybdänsilicid, Si_3Mo_2, wird bei 300° im Chlorstrom unter B. von $SiCl_4$ und schwarzem Molybdänperchlorid verbrannt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1238—39. [26/12.* 1899.] Bordeaux. Univ.-Lab.) HESSE.

Marcel Guichard, *Über das Molybdänbisulfid.* Das krystallisierte Molybdänbisulfid kann gut in folgender Weise gewonnen werden. Ein Gemenge von K_2CO_3, 310 g S u. 200 g des durch Calcinieren von reinem Ammoniummolybdat gewonnenen Molybdändioxyds wird $^1/_2$ Stunde im PERROT'schen Gasofen erhitzt und das Einwirkungsprod. mit W. behandelt, wobei das Kaliumpolysulfid gelöst wird, während

ca. 80 g Molybdänbisulfid zurückbleiben. — Amorphes Molybdänbisulfid wird erhalten, wenn ein Gemisch von 50 g kryst., fein pulverisiertem Ammoniummolybdat mit 100 g Schwefel und Rufs eine Stunde im PERROT'schen Ofen erhitzt wird. Das Reaktionsprod. enthält noch Sauerstoff, es wird deshalb nochmal mit S erhitzt. Das Molybdänbisulfid wird beim Erhitzen im H-Strom allmählich bis zum Metall reduziert, ein Sulfür scheint dabei nicht zu entstehen. Beim Erhitzen des Molybdänbisulfids im elektrischen Lichtbogen wird ein krystallinisches *Molybdänsesquisulfid* erhalten, welches später beschrieben werden soll. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1239—42. [26/12.* 1899.] Lab. von MOISSAN.) HESSE.

Marcel Guichard, *Über das Molybdändioxyd.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1043—46. 20/12. 1899. Lab. v. MOISSAN. — C. **99**. II. 1095.) HESSE.

Organische Chemie.

Arthur Michael, *Über einige Gesetze und deren Anwendung in der organischen Chemie.* (Schlufs von J. pr. Chem. [2] **60**. 286; C. **99**. II. 1097.) II. Vf. bespricht die *Substitutionserscheinungen*, zeigt an dem System *Isobutyljodid—Isobutylen—Isobutylalkohol*, wie die Umwandlungen durch W. oder HJ auf intermediärer B. des ungesättigten KW-stoffes beruhen. — Die B. des *Harnstoffes* aus $NH_4 \cdot O \cdot C:N$ erfolgt durch Dissociation dieses Salzes und Anlagerung von NH_3 an $HN:C:O$. Ähnlich verläuft die B. der *Säureamide* aus Ammoniumsalzen und der *Diazoverbindungen* aus Nitriten. — Bei der B. von *β-Äthoxy-α-brompropionsäureester* aus *α-β-Dibrompropionsäureester* durch Natriumäthylat hat das Zwischenprod. *α-Bromakrylsäureester* gefafst werden können: $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO_2C_2H_5 \longrightarrow CH_2:C_2Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — Aus *fum. Dibrombernsteinsäuveester* erhält man durch Natriumäthylat nacheinander *Brommaleïnsäureester*, *Äthoxybrombernsteinsäureester*, *Bromfumarsäureester* und (durch spezifische Anziehung von Äthoxyl zu Äthoxyl) *as-Diäthoxylbernsteinsäureester*. Beim *Citradibrombrenzweinsäureester* entsteht aber wegen der Differenz der Kohlenstoffatome aus *Äthoxylcitrakonsäureester* schliefslich der *s-Diäthoxylbrenzweinsäureester*.

Bei wahrer Substitution ist zu ermitteln, welche von mehreren Angriffsstellen hauptsächlich in Thätigkeit kommt. Im allgemeinen kommt das Verteilungsprinzip in Anwendung; die Alleinbildung eines Prod. ist immer die Folge sehr grofser Verschiedenheit der Austauschfähigkeit. Vf. erklärt einige scheinbare Ausnahmen: B. von *α-Brom-*(u. *Chlor-*)*milchsäure* aus *α-β-Dibrom-*(u. *Chlor-*)*propionsäure*. Vf. erhielt durch Einw. von Salzsäure auf *Glycerinsäure* keine *α-Chlormilchsäure* (MELIKOFF, (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 2227; **13**. 2153). Aus *Propylenbromid* entsteht mit W. und Ag_2O *Propylenglykol* und ein Gemisch von viel Aceton mit wenig Propylaldehyd (vgl. dagegen BEILSTEIN und WIEGAND, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1496). Die Einw. von $HgCl_2$ auf *Propylenbromid* ist kein einfacher Vorgang. — Bei der Ersetzung von *Hydroxyl* durch *Halogen* sind die Resultate der Rkk. mehrfach aus Abspaltung von W. und Anlagerung von HX zusammengesetzt. Besprochen wird die Einw. von Halogenwasserstoffss. auf mehrwertige AA. — Vf. schränkt die Geltung des Satzes von SILVA und von LIPPERT (LIEBIG's Ann. **276**. 196), dafs bei der Spaltung gemischter Äther das Halogen immer an das kleinere Alkyl gehe, ein durch Hinweis auf das Eintreten von Abspaltungen und die dadurch veranlafsten Anomalien. — Die CLAISEN'schen Annahmen über die B. des *Acetessigesters* und analoger Verbb. werden angegriffen.

Vf. macht gegenüber der „Trägheit" des Kohlenstoffs (VAN'T HOFF) auf die grofse Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffs, wenn er negativ geworden, u. die leichte Spaltbarkeit der Bindung solcher Atome aufmerksam. Er giebt eine neue Hypothese

der elektrolytischen Erscheinungen. Es wird sodann folgende Tabelle der relativen Negativität und Positivität anorganischer Radikale gegeben:

SH	SO_3H	NO_2	PO_3H
OH	SO_2	NO	PO_2
NH_2	SO_2H	NOH	PO_2H
PH_2	SO	NHOH	PH_2
	SH	NH_2	

In Betreff der Stellung des SO_3H wurde vom Vf. im Gegensatz zu BEILSTEIN und WIEGAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 483) gefunden, dafs durch Addition von Kaliumsulfit an Crotons. β-Sulfobutters. entsteht. — Die Reihenfolge der wichtigsten *Alkyle* ist mit zunehmender Positivität: H_3C—, $H_3C \cdot CH_2$—, $H_5C_2 \cdot CH$—, $H_7C_3 \cdot CH_2$—, $H_{13}C_6 \cdot CH_2$—, $H_{11}C_5 \cdot CH_2$—, $C_{15}H_7 \cdot CH_2$—, $H_9C_4 \cdot CH_2$—, $(H_3C)_2$: CH—, $H_5C_2(CH_3) \cdot CH$—, $(H_5C_2)_2 \cdot CH$—, $H_7C_3(CH_3) \cdot CH$—, $(H_3C)_3$ ⋮ C—, $H_5C_2(CH_3)_2 \cdot C$—. Die wichtigsten *negativen organischen Radikale* sind in derselben Reihenfolge (die Halogenderivate sind nur unter sich vergleichbar): —$CO \cdot CO_2H$, —CHO, —$CO \cdot CH_3$, —$CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, —$CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, —$CO \cdot CH(CH_3)_2$, —$CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$, —COOH, —$COO \cdot CH_3$, —$COO \cdot C_2H_5$, —$CH_2OH$, —$CH_2 \cdot CO_2H$, —$CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \cdot$ —CCl_3, —$CHCl_2$, —CH_2Cl, —CH_2Br, —CH_2J. Auffallend ist die geringe Negativität von Carboxyl, sie hängt wahrscheinlich mit der geringen Acidität der Kohlens. zusammen.

Bei den *aromatischen Verbindungen* ist charakteristisch die Festigkeit der Bindung von Halogen (dem ungesättigten Zustande des Kohlenstoffs entsprechend) und die geringe Additionsfähigkeit, die auf die Ringbildung zurückzuführen ist und die eigentlichen „aromatischen" Rkk. in sich einschliefst.

Spezieller Teil. 1. *Polymerisieruug durch Aneinanderlagerung ungesättigter Kohlenstoffatome.* Beruht auf Addition von Kohlenstoff an Kohlenstoff, so zwar, dafs die Atome mit möglichst verschiedener Polarität zusammentreten. Begünstigt ist die B. von Sechsringen. Sind zwei doppelt gebundene C-Atome ungleich polar, so geht die Polymerisierung leicht von statten, *Acetylen* polymerisiert sich erst in der Hitze, *Bromacetylen* und *Propargylsäure* bei gewöhnlicher Temperatur, *s-Dibromacetylen, Jodpropargylsäure* u. *Acetylendicarbonsäure* wieder nicht. Bei der Besprechung der Polymerisierungsvorgänge von *Alkylenen* und *Acetylenen* durch H_2SO_4 polemisiert Vf. gegen die BUTLEROW'sche Erklärung der Passivität des Isodibutylens (LIEBIG's Ann. **189**. 65).

Mit **V. L. Leighton** hat Vf. nachgewiesen, dafs *Allylen* durch Schwefels. bei 0° nur *Aceton* liefert, die B. von Mesitylen geschieht erst beim Verdünnen mit W. und Behandeln mit Dampf.

2. *Verlauf der Addition bei Fettderivaten.* Vf. hat die Regeln von MARKOWNIKOFF (LIEBIG's Ann. **153**. 256), SAYTZEFF (LIEBIG's Ann. **179**. 296), ERLENMEYER sen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 304) zusammengefafst (J. pr. Chem. [2] **37**. 524) u. im Folgenden erweitert:

3. Mit **V. L. Leighton.** *Die Addition bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen.* Die Verss. ergaben, dafs aus *Propylen* und gesättigter Jodwasserstoffs. bei 0° neben sek. Propyljodid geringe Mengen normalen Propyljodids entstehen. Bei der Addition von *Chlorbrom* (vgl. SIMPSON, LIEBIG's Ann. **127**. 372) erhält man auf 5 Tle. $H_3C \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$ reichlich 7 Tle. $H_3C \cdot CHCl \cdot CH_2Br$. Nachweis durch Überführung in die *Chlorpropylene* und Trennung nach REBOUL (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 464). *Chlorjod* liefert etwa 1 Tl. $H_3C \cdot CHJ \cdot CH_2Cl$ auf 4 Tle. $H_3C \cdot CHCl \cdot CH_2J$. Die Chlorjodpropane spalten durch Alkali leicht Chlorjod ab unter B. von Propylen und Jodoform als sekundäres Produkt. — Über den Verlauf der Addition von ClOH an *Propylen* besteht eine Kontroverse zwischen MARKOWNIKOFF u. HENRY. Vff. haben

die Addition im Dunkeln in der Kälte wiederholt; sie verläuft langsam und nicht vollständig. Das mit Wasserdampf isolierte Produkt war *Propylenchlorhydrin*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$, Kp. 127—128° (korr.), identisch mit einem aus Allylchlorid durch H_2SO_4 gewonnenen Präparat. Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefels. entstand aus beiden *Chloraceton*, das in das *Semicarbazon*, $C_4N_3H_8OCl = CO(NH_2) \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2Cl$, übergeführt wurde. Krystallisiert in rektangulären Formen, F. 163—165° unter Zers. Geht beim Kochen mit W. eine chlorfreie *Verbindung*,

$$C_4H_7N_3O.H_2O = OC\begin{matrix}\diagup NH \cdot N{:}C—CH_3 \\ \diagdown NH——\overset{|}{C}H_2\end{matrix}$$

über. Lange, prismatische Nadeln aus W., F. 200—202° unter Zers. — Durch Salpeters. wird das Chlorhydrin in Oxals. und *Chloressigsäure* übergeführt. Nachweis durch das in A. wl. Bariumsalz. — Schliefslich wurde aus den beiden Präparaten Propylenchlorhydrin durch P_2O_5 W. abgespalten und aus beiden ein gleiches Gemisch von Allylchlorid und α-Chlorpropylen gewonnen. In dem Einwirkungsprod. von ClOH auf Propylen ist also $H_3C \cdot CHCl \cdot CH_2OH$ nicht nachweisbar. Die Theorie der Einw. von ClOH auf Alkylene steht noch nicht fest; die HENRY'sche Regel (C. r. d. l'Acad. des sciences **79**. 1203; **82**. 1392) ist nicht haltbar.

Vf. kritisiert sodann die THIELE'schen Interpretationen der Additionsvorgänge (LIEBIG's Ann. **306**. 87; C. **99**. II. 38) bei der *Muconsäure*, *Dibenzalpropionsäure* und *Phenylcinnaamenylakrylsäure*, ferner die NEF'schen Arbeiten über das *Methylen* (LIEBIG's Ann. **298**. 202; C. **98**. I. 181).

4. *Reduktionsvorgänge.* Indem Vf. an Stelle der Annahme Doppelbindungen in ungesättigten Verbb. ungesättigte Atome annimmt, erklärt er die Reduktionsvorgänge am *Stickoxyd* (B. von untersalpetrigsaurem Kalium), *Natriumsulfid* (B. von hydroschwefligsaurem Natrium), an *Ketonen* (*Pinakonbildung*), *Aldehyden* und der *Kohlensäure*. Bei letzterer nimmt er nicht die Entstehung von *Formaldehyd* (BAEYER), sondern folgender Stufen an: $O{:}C{:}O \longrightarrow O{:}C{<}OH$ (liefert in Ggw. von Kalium *Oxalsäure*) $\longrightarrow C(OH)_2$ (geht in Ggw. von Kali in *ameisensaures Salz* über) $\longrightarrow —CH(OH)_2$ (polymerisiert sich zu *Glyoxal*, und dieses reduziert sich zu dem sehr reaktionsfähigen Glykolaldehyd). Vf. spricht sich zum Schlufs nochmals gegen die stereochemische Hypothese aus, weil sie die Thatsachen nicht richtig zu interpretieren vermöchte. (J. pr. Chem. [2] **60**. 409—86. 7/12. 1899. TUFT's College. Mass. U. S. A.) RASSOW.

Harold Carpenter, *Über eine Synthese des Tetraphenylcyclopentans.* Inaug.-Dissert. Leipzig; Sep. v. Vf. — C. **98**. II. 923.) RASSOW.

Marcel Delépine, *Über das Methylensulfat oder die Methylalschwefelsäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1055—59. 20/12. 1899. — C. **1900**. I. 101.) HESSE.

Marcel Delépine, *Einwirkung von Methylensulfat auf Benzylalkohol.* Das Sulfat wird langsam unter Umrühren mit 5—6 Tln. Benzylalkohol auf 60—65° erhitzt, die braune Lsg. mehrmals mit W. geschüttelt u. durch Neutralisation der sauren Lsgg. mit $BaCO_3$ die Ba-Salze erhalten. Das unl., noch saure Öl wird mit Ä. verdünnt, durch Schütteln mit K_2CO_3 neutralisiert, wodurch ein Nd. von $KHCO_3$, K_2SO_4 und Kaliumbenzylsulfat entsteht, welcher dem Gemenge durch Behandeln mit A. entzogen wird. Die äther. Lsg. wird destilliert, zuerst geht Benzylalkohol, dann *Benzylformal*, $CH_2(OC_7H_7)_2$, über, farblose Fl., Kp_{20}. 210—220°, Kp. 330°, erstarrt nicht bei —23°, wird bei Einw. von HJ schnell in Benzyljodid verwandelt. — Das Ba-Salz der *Benzylschwefelsäure*, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$, scheidet sich im Vakuum aus der wss. Lsg. in farblosen Nadeln aus, durch Abkühlen der Lsg. des Salzes in 80%ig. A. wird wasserfrei erhalten. — Das K-Salz der Benzylschwefels., $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3K$, krystallisiert in feinen Nadeln, wird erst beim Erhitzen über 100° verändert. — Cu-

Salz, $(C_7H_7SO_4)_2Cu \cdot 4H_2O$, grüne Krystalle. — Die freie Benzylschwefels. kann durch Eindunsten der wss. Lsg. im Vakuum in konzentrierterem Zustande erhalten werden, aber allmählich scheiden sich auch Harze dabei ab. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 1059—61. 20/12. 1899.) HESSE.

L. Bouveault, *Über die α-Dimethylisokrotonsäure (2-Dimethylbutinsäure-3).* Vf. hat untersucht, ob die ungesättigten β-γ-Säureester ebenso, wie es die α-β-ungesättigten Ester thun, sich mit Natriummalonsäureester oder Natriumacetessigester kondensieren lassen. Zu diesem Zwecke wurde der α-Dimethylisokrotonsäure angewendet. Die Kondensation mit Natriummalonsäureester hätte zur B. von α-Dimethyladipinsäure oder α-α-β-Trimethylglutars. führen müssen. Es findet aber keine Kondensation statt. Zu dieser Kondensation scheint es also erforderlich zu sein, dafs die doppelte Bindung einer negativen Gruppe unmittelbar benachbart ist.

Die α-Dimethylisokrotonsäure wurde aus dem *α-Dimethyl-β-oxybuttersäureester*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)$, gewonnen. Der Dimethyl-β-oxybuttersäureäthylester wurde durch Kondensation von Bromisobuttersäureäthylester mit Acetaldehyd in Ggw. von Zink (Methode von SAYTZEFF und REFORMATSKY) dargestellt, farblose, angenehm riechende Fl., Kp_{18}. 93—94°, D^0. 0,9974. Als Nebenprod. entsteht bei dieser Rk. infolge der Einw. von 2 Mol. Bromisobuttersäureester auf 1 Mol. Acetaldehyd der *s. Pentamethylglutarsäurediäthylester*, $CH_3 \cdot CH[C(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)]_2$, Kp_{18}. 170—180°, D^0. 0,9953. Durch Behandlung des Dimethyl-β-oxybuttersäureesters mit PCl_5 auf dem Wasserbade und Zers. des Reaktionsprod. mit W. wird der *α-Dimethylisokrotonsäureäthylester*, $CH_2 : CH \cdot C(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 144—146°, erhalten. Aufserdem wird bei dieser Rk. der gechlorte *Ester*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot C(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)$, Kp. 200°, gebildet, welcher beim Behandeln mit alkoh. KOH nicht angegriffen wird.

Durch Verseifen des Äthylesters wird die *α-Dimethylisokrotonsäure*, $CH_2 : CH \cdot C(CH_3)_2(CO_2H)$, erhalten, farblose Fl., Kp_{23}. 92°. — Diese S. addiert in Chloroformlsg. Brom unter B. eines Bromids, F. 91°. — Durch Kombination des α-Dimethylisokrotonsäurechlorids mit Tetrachlorhydrochinon wird ein Gemenge des *Monoesters*, $OH \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_5H_9$, weifse Nadeln, F. 132°, ll. in neutralen Lösungsmitteln und des *Diesters*, $C_6Cl_4(O \cdot CO \cdot C_5H_9)_2$, F. 133—134°, wl. in neutralen Lösungsmitteln, erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **21.** 1062—65. 20/12. 1899.) HESSE.

L. Maquenne, *Über die Darstellung der Azelaïnsäure.* 30 g der durch Verseifen von Ricinusöl gewonnenen Ricinoleïns. werden in 200 ccm einer 4%ig. KOH-Lsg. gelöst, etwas erwärmt und die Lsg. auf einmal zu 1 l W. von ca. 35° C. und 75 g $KMnO_4$ gesetzt. Beim Schütteln erhitzt sich das Gemisch sehr stark. Nach 1/2 Stde. ist das $KMnO_4$ in Lsg. gegangen, dann wird auf 90° erhitzt, bis die rotbraune Farbe der Lsg. verschwunden ist. Hierauf werden in kleinen Mengen 90 g H_2SO_4 zu der Oxydationsflüssigkeit gegeben, der Nd. abfiltriert, mit warmem W. gewaschen und die Lsgg. auf ca. 500 ccm konzentriert. Beim Abkühlen der Lsg. wird die Azalaïns. in schönen Blättchen, welche nach nochmaliger Umkrystallisation aus W. bei 186° schm., erhalten. Ausbeute: 20% des angewandten Ricinusöles, 23 bis 25% der angewandten Ricinoleïnsäure. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 1061—62. 20/5. 1899.) HESSE.

L. Maquenne, *Über den Honigtau von Evonymus japonica.* Derselbe erscheint in trockener Jahreszeit, ist anfangs sirupös, trocknet dann schnell an der Luft und bedeckt den oberen Teil der Blätter in Form einer blätterig-krystallinischen Haut. Das Auftreten dieses Honigtaues findet gleichzeitig mit dem Erscheinen von Blattläusen an dem unteren Teil der Blätter statt. Die nicht befallenen Blätter sind auch von diesen Insekten frei. Man mufs also in den letzteren die Ursache dieser Sekretion suchen. Der Honigtau von Evonymus japonica läfst sich wegen seiner grofsen

Löslichkeit sehr leicht durch Waschen der Blätter mit w. W. gewinnen. Man erhält eine süfs schmeckende, farblose Lsg., aus welcher sich beim Konzentrieren *Dulcit* abscheidet, während ein melasseartiger, brauner Rückstand verbleibt, in welcher die Ggw. von *Glucose* nachgewiesen werden kann. Der Honigtau ist eine einfache Exsudation des Zellsaftes der Pflanzen, welche durch die Stiche der Insekten hervorgerufen wird. Bei günstiger Jahreszeit kann der Honigtau von Evonymus japonica vorteilhaft zur Darst. von Dulcit benutzt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 1082—83. 20/12. 1899.) Hesse.

Charles und **Georges Tanret**, *Über die Rhamninose.* Über den gröfseren Teil der vorliegenden Arbeit wurde bereits früher (**99.** II. 1100) berichtet. Die Rhamninose giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das *Rhamninoseoktoacetat*, $C_{18}H_{24}O_{6}(C_{2}H_{3}O_{2})_{8}$, F. 95°, $[\alpha]_D$ = —30,87° (in A.) und —31,7° (in Eg.). — Mit Benzoylchlorid u. NaOH behandelt, giebt die Rhamninose ein amorphes Gemenge von Benzoësäureestern. — *Rhamninit* giebt in wss. Lsg. mit Baryt u. dann mit A. behandelt, eine Verb. der Formel $C_{18}H_{34}O_{14}\cdot 2BaO$. — Durch Fällen des Rhamninits mit Pb-Acetat wird die Bleiverb. $C_{18}H_{34}O_{14}\cdot 4PbO$ erhalten. — Beim Acetylieren des Rhamninits entsteht ein Gemenge der Nonoacetyl- und Oktoacetylverb. — Die durch Oxydation der Rhamninose mit Bromwasser entstehende *Rhamninotrionsäure* ist ein Gemenge dieser S. mit einem Lakton. Das Gemenge schm. bei 125° und hat $[\alpha]_D$ = —94,9°. Direkt sättigt dieses Gemenge nur $^1/_2$ Mol. BaO, aber allmählich wird das Lakton hydratisiert, und es entstehen die Salze der Rhamninotrions. Ba-Salz, $(C_{18}H_{31}O_{16})_2Ba$, und Ca-Salz, $(C_{18}H_{31}O_{16})_2Ca$, sind unl. u. nicht krystallisierbar. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 1065—73. 20/12. 1899.) Hesse.

Charles und **Georges Tanret**, *Über die Rhamninase und das Xanthorhamnin.* Die zur Darst. der Rhamninose angewandte Rhamninase wurde durch schnelles Auslaugen der grob gepulverten Früchte von Rhamnus infectoria gewonnen. Durch Zusatz von 2 Tln. 80%ig. A. zu der Lsg. (2 Tle. Fl. von 1 Tl. der Früchte) wurde die rohe *Rhamninase* ausgefällt, abfiltriert und zwischen Fliefspapier abgeprefst. Da die Rhamninase sll. in W. ist, so wurde dieselbe in dieser Lsg. angewandt. Dieselbe verlor die Wirksamkeit auch nach mehreren Monaten nicht. Die Wirksamkeit der Rhamninase wurde in der Weise geprüft, dafs Lsgg. von Xanthorhamnin (1 : 15) auf die Versuchstemperatur erwärmt wurden, und ein bestimmtes Gewicht Rhamninase zu den Lsgg. gefügt wurde. Nach vierstündigem Aufenthalt im Brutofen oder in einem Bade von bestimmter Temperatur wurde der Nd. abfiltriert, getrocknet und gewogen. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Unterss. zusammengestellt. In derselben bezeichnet T die Versuchstemperatur, t die Zeit, nach welcher die Ndd. begannen, auszuscheiden, P das Gewicht der Ndd. und p das Gewicht, bezogen auf die Menge des Nd. bei 70°, welche gleich 100 gesetzt wird:

T	t	P	p	T	t	P	p
85°	0	0	0	50°	33′	1,183	74,8
80°	28′	0,498	31,5	45°	35′	1,173	74,2
75°	6′	1,245	78,8	40°	38′	0,629	39,8
70°	7′	1,580	100,0	35°	40′	6,466	29,5
65°	10′	1,427	90,3	30°	40′	0,396	25,0
60°	20′	1,321	83,6	25°	72′	·0,200	12,6
55°	25′	1,202	76,1	20°	225′	sehr gering	

Es ergiebt sich hieraus, dafs die beste Temperatur für die Rhamninase 70° ist, bei 85° wird das Ferment getötet.

Wasser wirkt auf Xanthorhamnin auch allein ein. Beim Erhitzen einer Lsg. des Glucosids auf 50° scheidet sich nach 5 Stdn. ein gelber, kryst. Nd. aus, welcher eine andere Zus. und ein anderes Aussehen als der durch Rhamninase bewirkte Nd. hat. Dieses neue Glucosid hat eine sehr ähnliche Zus., wie das Xanthorhamnin, u. giebt bei der Hydrolyse mehr Rhamnose, als dieses. Aus diesem Grunde ist das Drehungsvermögen der Zucker, welche bei der Spaltung des Xanthorhamnins durch SS. entstehen, um 1° niedriger, als einem Gemenge von 2 Tln. Rhamnose und 1 Tl. Galaktose entspricht. Die Rhamninase ist ohne Einw. auf dieses unl. Glucosid, es nimmt daher an der B. der Rhamninose nicht Teil. Durch diese Beobachtungen werden also die Angaben von SCHÜTZENBERGER bestätigt, dafs ein *α-* u. *β-Xanthorhamnin* existieren, welche durch ihre Löslichkeit und ihre Zus. voneinander verschieden sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1073—75. 20/12. 1899.) HESSE.

P. Cazeneuve, *Über eine Methode zur Synthese der Parabansäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1080—82. 20/12. 1899. — C. **1900**. I. 107.) HESSE.

A. Trillat, *Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Leukobase* $C_{18}H_{24}N_2$. Dimethylanilin giebt bei Einw. von salpetriger S. eine p-Nitrosoverb., alle Verss., eine m- oder o-Verb. darzustellen, haben ein negatives Resultat ergeben. Vf. hat daher die Einw. der salpetrigen S. auf die Base $CH_3 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, in welcher die beiden p-Stellungen durch $N(CH_3)_2$ besetzt sind, studiert. 100 g der Leukobase wurden in 18 g 30%ig. HCl und 50 g H_2O gel., das Gemisch auf —8° abgekühlt, allmählich mit einer Lsg. von 6 g Na-Nitrit in 20 ccm H_2O versetzt und der entstehende Nd. nach 2 Stdn. abfiltriert. Es wurden gelbe Nadeln, F. 163—164°, erhalten, l. in h. Eg., HCl, A., unl. in W. Bei eingehender Unters. stellte es sich heraus, dafs das Reaktionsprod. keine Nitrosoverb., sondern *p-Nitrodimethylanilin* war. Durch die Einw. der salpetrigen S. ist also das Tetramethyldiamidodiphenyläthan gespalten worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1242—43. [26/12.* 1899.].) HESSE.

Ed. Bourgeois, *Über die Bereitung einiger aromatischer Thiole.* Zur Darst. aromatischer Thiole eignen sich vornehmlich zwei Methoden: Reduktion der betreffenden Chlorsulfonsäureanhydride und alkal. Verseifung der cyklischen Äther der Xanthogens. Vf. giebt nach seinen Erfahrungen, im Gegensatz zu den Angaben im BEILSTEIN'schen Handbuch der organischen Chemie, III. Auflage, Bd. II, 778, der ersteren Methode den Vorzug.

I. Methode. Reduktion der Chlorsulfonsäureanhydride. (Vgl. VOGT, LIEBIG's Ann. **119**. 142.) Statt, wie gewöhnlich, äquimolekulare Mengen von Sulfonat und Phosphorpentachlorid aufeinander wirken zu lassen, entsprechend der Gleichung:

$$R \cdot SO_3Na + PCl_5 = RSO_2Cl + POCl_3 + NaCl,$$

ist es zweckmäfsiger, die Reaktionsfähigkeit des dabei entstehenden $POCl_3$ auszunützen und nur $^1/_2$ Mol. PCl_5 auf das Alkalisulfonat in möglichst trockenem und feingepulvertem Zustand wirken zu lassen. Die Reduktion selbst vollzieht sich in mehreren Phasen, vielleicht in folgender Weise:

$$\left\{\begin{array}{l} R \cdot SO_2Cl \\ R \cdot SO_2Cl \end{array}\right. \longrightarrow \left\{\begin{array}{l} R \cdot SO_2H \\ R \cdot SO_2H \end{array}\right. \longrightarrow \begin{array}{l} R \cdot SO_2 \\ R \cdot S \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R \cdot S \\ R \cdot S \end{array} \longrightarrow \left.\begin{array}{l} R \cdot SH \\ R \cdot SH \end{array}\right\},$$

doch weist Vf. auch auf die von OTTO und Mitarbeitern angestellten Unterss. über die Sulfinss. hin. Am praktischsten ist es, bei der Reduktion der Chlorsulfonsäureanhydride die entsprechenden Zinksulfonite zu bereiten u. diese sogleich mit Salzs. und Zinkstaub, zunächst bei niederer Temperatur, u. schliefslich, um die Reduktion

der entstandenen Disulfide zu beenden, bei erhöhter Temperatur zu behandeln. — *Thiophenol*, $C_6H_5 \cdot SH$. Vf. giebt detaillierte Vorschriften zur Bereitung des *Phenylchlorsulfonsäureanhydrids*, farblose Fl., F. 14,5°, $Kp_{10,7}$. 116,3°, Kp_{100}. 177°, Kp_{400}. 226° (unter Zers.), das sofort, ohne erst isoliert zu werden, mittels Zn u. HCl zum Thiophenol, Kp_{50}. 86,2°, Kp_{100}. 103,6°, Kp_{760}. 169,5°, reduziert wurde. — *Methyl-1-phenthiol-4* (*p-Thiokresol*), $C_6H_4(CH_3)SH$. Bei der Bereitung von *p-Kresylsulfonat* beobachtete Vf. entgegen CHRUSTSCHOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1167) auch die B. geringer Mengen der o-S. Am zweckmäſsigsten ist es, ein Gemisch gleicher Volume englischer und rauchender Schwefels. in sd. Toluol einfliefsen zu lassen, die entstandenen Sulfonss. in ihre Kaliumsalze überzuführen u. diese durch Krystallisation zu trennen. 10 Teile des bei 150—160° getrockneten reinen p-kresylsulfonsauren Kaliumsalzes werden alsdann mit 6 Tln. PCl_5 4 Stdn. im Ölbade am Rückfluſskühler auf 130° erhitzt. Das *Kresyl-p-chlorsulfonsäureanhydrid* krystallisiert aus Ä. oder Bzl. in rhombischen Krystallen, F. 69°, Kp_{11}. 136,1°, Kp_{22}. 151,6°. Seine Reduktion gelingt in der früher beschriebenen Weise durch Darst. der betreffenden Zinksulfonitverb., die zunächst in der Kälte und dann bei etwas erhöhter Temperatur mit HCl und Zn behandelt wird. Das *Methyl-1-phenthiol-4* krystallisiert aus Ä. in grofsen, glänzenden Platten, F. 43°, $Kp_{10,4}$. 71,4°, Kp_{100}. 124,9°, Kp_{760}. 195,0°. — *Naphtenthiole 1 und 2* (*α- und β-Thionaphtole*). In ganz analoger Weise, wie für das Kresyl-p-chlorsulfonsäureanhydrid angegeben, bereitete Vf. das *Naphtol-α-sulfochlorid*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2Cl$, F. 68°, $Kp_{0,6}$. 147,5°, Kp_{20}. 209° (unter anfangender Zers.), und sein beständigeres Isomeres, das *Naphtol-β-sulfochlorid*, F. 76,4°, $Kp_{0,6}$. 147,7°, Kp_{20}. 212,7°. Ihre Reduktion, ebenfalls über die betreffenden Zinksulfonitverbb., führt in etwas geringerer Ausbeute als in den vorhergehenden Fällen zum *α-Thionaphtol* farblose Fl., $Kp_{10,5}$. 144,8°, Kp_{20}. 161°, Kp_{100}. 208,5°, Kp. 285° (unter Zers.), u. zum *β-Thionaphtol*, F. 81°, $Kp_{10,5}$. 146,3°, Kp_{20}. 162,7°, Kp_{100}. 210,5°, Kp. 288° (unter Zers.). Die *β*-Verb. ist entgegen den Angaben im BEILSTEIN'schen Handbuch mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. — *Phendithiol-1,3* (*Thioresorcin*) *Benzoldichlorsulfonsäureanhydrid-1,3* krystallisiert aus Ä. in Prismen, F. 63°, Kp_1. 145°, $Kp_{10,5}$. 195,0°, Kp_{20}. 210,7°. *Thioresorcin* (*Phendithiol-1,3*) krystallistiert aus Ä., resp. einem Gemisch von A. u. Ä. in grofsen, glänzenden Platten, F. 27°, $Kp_{10,5}$. 116,4°, Kp_{20}. 132°, Kp_{100}. 176,5°.

II. Methode. Verseifung der Xanthogensäureäther. In etwas modifizierterer Form, als LEUCKART (J. pr. Chem. [2] **41**. 179 und DRP. 45120) angiebt, hat Vf. zur Darst. der o- u. m-Thiokresole durch Einw. von Diazotoluolchlorid auf xanthogensaures Kalium die Kresylxanthogensäureester u. durch ihre Verseifung die betreffenden Thiole zunächst in Form ihrer Kaliumverbb. erhalten, aus denen durch verd. H_2SO_4 die Thiole selbst leicht isoliert werden können. *Methyl-1-phenthiol-2*, F. 15°, Kp_{50}. 106°, Kp_{100}. 124,7°, Kp_{760}. 194,3°. *Methyl-1-phenthiol-3*, F., D^0_4. 1,06251, Kp_{50}. 107 5°, Kp_{100}. 126,0°, Kp_{760}. 195,4°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 426—50. 23/12. 1899. Allgem. chem. Inst. Lüttich.) ROTH.

F. Kehrmann, *Zur Stereochemie der Chinonoxime*. V. Mit **O. Krüger**. *Über die Monohalogenthymochinone und deren Monoxime* (s. LIEBIG's Ann. **303**. 1; C. **98**. II. 1262). Die sechs paarweise isomeren Monohalogenthymochinone geben selbst mit überschüssigem NH_2OH nur Monoxime, und zwar wird stets dasjenige Chinonsauerstoffatom durch : NOH ersetzt, dem auf der einen Seite CH_3 oder C_3H_7, auf der anderen ein H-Atom benachbart ist. Die sich vom Thymol ableitenden Monohalogenthymochinone werden weit rascher oximiert, als die aus Carvakrol dargestellten Ortsisomeren.

Die krystallographische und optische Unters. der sechs Chinone und ihrer Derivate hat wertvolle neue Aufschlüsse über die zwischen Krystallen einerseits und der chemischen Natur der die Krystalle zusammensetzenden Moleküle andererseits herr-

schenden Beziehungen geliefert (L. DUPARC und P. STROESCO, Z. Krystall. **30**. 75 bis 82; s. auch Bull. Soc. franç. Minéral. **18**. 4; C. **95**. I. 1161).

3-Chlorthymochinon, $C_6H(CH_3)(C_3H_7)^{1,4}Cl^3O_2^{2,5}$. Aus Dichlorcarvakrol in Eg. u. der berechneten Menge $Na_2Cr_2O_7$; gelbe, rhombische Krystalle (aus Lg.; a : b : c = 2,8449 : 1 : 1,1390), F. 41—42°, wl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln [SCHNITER's α- und β-Chlorthymochinon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1316; C. **87**. 850) scheinen Gemische dieses mit dem isomeren 6-Chlorthymochinon gewesen zu sein]. — *3-Bromthymochinon*; analog aus Dibromcarvakrol dargestellt, orangegelbe, tafelförmige, monosymmetrische Krystalle (aus Lg.; a : b : c = 2,7130 : 1 : 1,1396; ZX = 91° 51′), F. 53—54°, fast unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. — *3-Jodthymochinon* (J. pr. Chem. [2] **40**. 188; C. **89**. II. 495), aus dem K-Salz der Jodcarvakrol-p-sulfons., $C_6H(CH_3)(C_3H_7)^{1,4}(OH)^2J^3SO_3H^6$, durch Oxydation mit schwefelsaurer Chromatlsg.; granatrote, monosymmetrische Tafeln (aus Lg.; a : b : c = 2,5257 : 1 : 1,1396; ZX = 95° 20′), F. 64—65°, unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. — Die Verminderung des Atomgewichtes des Halogens wirkt, wie die Axenwinkel zeigen, bei den Chinonen auf Erreichung eines höheren Grades von Symmetrie hin; ihre konstitutionelle Verwandtschaft zeigt sich ferner im Auftreten entsprechender Flächen, und damit im Zusammenhange steht die Fähigkeit der drei Körper, in verschiedenen Verhältnissen Mischkrystalle zu bilden.

Die *Oxime*, $C_6H(CH_3)(C_3H_7)^{1,4}X^3O^2(NOH)^5$ (X = Cl, Br, J) — Chlorderivat, hellgelbe, tafelartige, monosymmetrische Krystalle (aus Alkohol; a : b : c = 1,5108 : 1 : 2,4862; ZX = 118° 20′), Zers. bei 158°; Bromderivat, gelbe, dicke, kurze, monosymmetrische Prismen von rhomboëdrischem Habitus (a : b : c = 2,6233 : 1 : 3,9232; ZX = 97° 4′), Zers. bei 157—158°; Jodderivat, goldgelbe Tafeln des monosymmetrischen Systems (a : b : c = 2,7031 : 1 : 3,7019; ZX = 96° 2′), Zers. bei 141° bis 142° — zeigen mit wachsendem Atomgewicht des Halogens gröfser werdende Annäherung an einen höheren Symmetriegrad; die Formverwandtschaft zwischen Brom- und Jodderivat, die Mischkrystalle in beliebigem Verhältnis zu bilden scheinen, ist gröfser, als die zwischen Brom- und Chlorderivat.

Die krystallographische Unters. der *Acetylverbindungen* der *3-Halogenthymochinonoxime* (Chlorderivat, hellgelbe Nadeln oder Prismen, F. 81—82°; Bromderivat, goldgelbe Prismen, F. 75°; Jodderivat, orangerote, dicke Prismen, F. 99—100°) ist ebenso wie die der *Benzoylverbindungen* (nach SCHOTTEN-BAUMANN; Chlorderivat, goldgelbe, nadelförmige Prismen, F. 128—129°; Bromderivat, goldgelbe Nadeln, F. 130—131°; Jodderivat, orangerote, flache Nadeln, F. 144°) noch nicht beendet.

6-Chlorthymochinon, $C_6H(CH_3)(C_3H_7)^{1,4}Cl^6O_2^{2,5}$. Darst. aus Dichlorthymol durch Oxydation mit CrO_3 in Eg.; goldgelbe, monosymmetrische Krystalle (aus Ligroïn; a : b : c = 2,2533 : 1 : 2,5796; ZX = 95° 22′), F. 39—40°, wl. in W., sll. in organischen Lösungsmitteln, leicht flüchtig mit Wasserdampf. Ist isomorph mit *6-Bromthymochinon* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 3264; C. **90**. I. 259), orangegelbe, monosymmetrische Prismen (a : b : c = 2,2284 : 1 : 2,5002; ZX = 94° 11′), F. 46—47°.

Das *6-Jodthymochinon* (J. pr. Chem. [2] **39**. 394; C. **89**. II. 43), granatrote, monosymmetrische Krystalle (aus Lg.; a : b : c = 2,0164 : 1 : 0,4834; ZX = 100° 3′), F. 61—62°, bildet mit den beiden vorhergehenden Mischkrystalle nur in beschränktem Mafse; die Formenverwandtschaft der drei Körper geht aus der Konstanz des Parameters a und dem einfachen Verhältnis 1 : 5 hervor, in dem Parameter c des Jodchinons zu dem des Brom- und Chlorchinons steht.

Bei den *Oximen* der *6-Halogenthymochinone*, $C_6H(CH_3)(C_3H_7)^{1,4}X^6(NOH)^2O^5$ — Chlorderivat, hellgelbe Prismen (aus A.; a : b : c = 2,1203 : 1 : 0,8713; ZX = 99° 36′), Zers. bei 152°; Bromderivat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 3266; C. **90**. I. 259), monosymmetrische Krystalle (a : b : c = 1,0699 : 1 : 0,8737; ZX = 103° 38′); Jod-

derivat (J. pr. Chem. [2] **39**. 394; C. **89**. II. 43), rhombische Krystalle (a : b : c = 0,9067 : 1 : 0,3905) — zeigt sich die krystallographische Analogie des Brom- u. Chlorderivates in der Konstanz des Parameters c, in der einfachen Beziehung zwischen den Parametern a u. der fast völligen Gleichheit der entsprechenden Flächenwinkel. Zwischen ihnen und dem Jodderivat scheint Formenanalogie nicht zu bestehen.

Die *Acetylverbindungen* der *6-Halogenthymochinonoxime* — Chlorderivat, citronengelbe, rhombische Prismen, F. 76—77°; Bromderivat, goldgelbe, rhombische Prismen; F. 71—72°; Jodderivat, orangegelbe, rhombische Prismen, F. 67—68° — unterscheiden sich in krystallographischer Beziehung nicht, Ausbildung u. Parameterverhältnis sind gleich (a : b : c = 0,5767 : 1 : 0,4777); die Körper bilden daher in jedem Verhältnis Mischkrystalle gleicher Ausbildung.

Die *Benzoylverbindungen* der Oxime — Chlorderivat, dicke, citronengelbe, monokline Krystalle (a : b : c = 1,6793 : 1 : 1,1808; ZX = 97° 6'); Bromderivat, dicke, orangegelbe, monokline Krystalle (a : b : c = 1,6861 : 1 : 1,1873; ZX = 97° 26') sind bis auf sehr kleine Winkelunterschiede isomorph. Das Jodderivat, orangerote Prismen, F. 144°, gehört dem rhombischen System an (a : b : c = 0,6745 : 1 : 0,3799) u. weist keine Formenverwandtschaft zu den vorhergehenden auf; trotzdem giebt es mit ihnen Mischkrystalle, deren System noch nicht bestimmt ist.

VI. Mit **M. Schoen.** *Über die Konstitution der Halogenthymochinonoxime.* Die Frage nach der Konstitution der Chlor- und Bromthymochinonoxime ist dahin entschieden worden, dafs bei diesen Verbb., ebenso wie bei dem Jodderivat, die : NOH-Gruppe dasjenige Chinonsauerstoffatom ersetzt, das auf einer Seite ein H-Atom benachbart hat. Fein verteiltes 6-Chlorthymochinonoxim wird durch HNO_3 (D. 1,2) zu *Chlornitrothymol*, $C_6H(CH_3)(C_3H_7)^{1,4} \cdot NO_2{}^2 \cdot OH^5 \cdot Cl^6$, oxydiert, hellgelbe, glänzende Nadeln (aus A.), F. 116°. Die gleiche Verb. entsteht, wenn fein verteiltes Nitrosothymol mit HNO_3 (D. 1,1) zu *p-Nitrothymol*, fast farblose, dicke Nadeln (aus Lg. + Bzl.), F. 140—142°, oxydiert und dieses in Eg.-Lsg. chloriert wird. — 6-Bromthymochinonoxim wird in ähnlicher Weise durch HNO_3 (D. 1,1) zu *Bromnitrothymol*, $C_6H(CH_3) \cdot (C_3H_7)^{1,4} \cdot NO_2{}^2 \cdot OH^5 \cdot Br^6$, hellgelbe Nadeln (aus Ligroïn), dicke, gelbe Prismen (aus A.), F. 109°, oxydiert, das mit dem aus p-Nitrothymol entstehenden Bromderivat identisch ist. Aus 3-Chlorthymochinonoxim entsteht durch Reduktion mit $SnCl_2$ u. HCl eine Amidoverb., deren *Diacetylderivat*, glasglänzende, lange, bei 175° schm. Nadeln, identisch ist mit der Diacetylverb., die aus dem Reduktionsprod. des synthetischen Chlornitrocarvakrols aus *p-Nitrocarvakrol* (aus Nitrosocarvakrol und HNO_3, D. 1,1; hellgelbe, prismatische Krystalle, F. 87°; PATERNÒ und CANZONERI geben, zu niedrig, F. 77—78° an) erhalten wird. — 3-Bromthymochinonoxim liefert bei gleicher Behandlung wie das Chlorderivat *Diacetamidobromcarvakrol*, farblose, glänzende Nadeln, F. 157—158°, fast unl. in W., das mit der synthetisch aus p-Nitrocarvakrol dargestellten Verb. völlig übereinstimmt. (LIEBIG's Ann. **310**. 89—111. 14/12. [29/9.] 1899. Genf. Univ.-Lab.) HELLE.

H. Labbé, *Über eine Darstellung des Anisaldehyds.* 1 Tl. Anethol wird in 2 Tln. Eg. gel. und mit 3,5 Tln. HNO_3 von 14° Bé. versetzt. Anfangs wird sehr mäfsig unter Umschütteln erhitzt, dann beginnt nach 4—5 Min. eine lebhafte Rk., nach deren Beendigung noch $^1/_2$ Std. zur Vollendung der Rk. stärker erhitzt wird. Durch Überführen in die Disulfitverb. wird der entstandene Anisaldehyd gereinigt. Ausbeute 69—70%. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1076—77. 20/12. 1899.) HESSE.

W. van Dam, *Einwirkung von Kaliumhypobromit auf die Amide der Oxybenzoësäuren.* (Vergl. auch Vf.'s Inaug.-Diss. Basel **1899**.) In Fortsetzung der Unterss. von HOFMANN, HOOGEWERFF und VAN DORP u. a. hat Vf. KOBr auf die Amide der Oxybenzoëss., resp. ihrer Äther wirken lassen. Dabei lieferte das Salicyl-

amid, analog der Einw. von KOBr auf das Phtaldiamid, unter intramolekularer Umwandlung ein bromiertes Carbonylaminophenol in folgender Rk.:

$$C_6H_4 \cdot OH \cdot CO \cdot NH_2 + KOBr = C_6H_4 \cdot OH \cdot CO \cdot NHBr + H_2O$$

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}OH\\CO \cdot NHBr\end{smallmatrix} = C_6H_4<\begin{smallmatrix}OH \quad Br\\NH \cdot C{=}O\end{smallmatrix} = C_6H_4<\begin{smallmatrix}O\\NH\end{smallmatrix}>CO + HBr.$$

Die anderen beiden Oxybenzamide ergaben dagegen nur Bromderivate des m-, resp. p-Amidophenols.

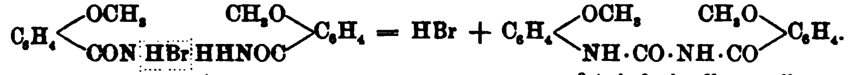
Experimenteller Teil. I. Einw. von KOBr auf Salicylamid. 20 g Salicylamid werden in einer abgekühlten Lsg. von 70 g Brom in 500 ccm 10%iger KOH gel.; schon nach einigen Sekunden scheidet sich das Kalisalz des Dibromcarbonylaminophenols ab, aus dem nach dem Filtrieren und Zersetzen mittels verd. Essigs. durch fraktionierte Krystallisation sich zwei Isomere des *Dibromcarbonylaminophenols* gewinnen liefsen. Das Hauptprod. bildete ein Dibromcarbonylaminophenol, $C_6H_2Br_2<\begin{smallmatrix}O\\NH\end{smallmatrix}>CO$, weifse Nadeln, F. 255°, ll. in Aceton und w. A., das sich identisch erwies mit dem 3,5-Dibromcarbonylamidophenol von Mac Coy (Amer. Chem. J. **21**. 111; C. **99**. I. 738). Von dem V. eines höher schm. Isomeren, F. über 270°, das allerdings nur in sehr geringen Mengen sich bildet, hat letzterer nichts erwähnt. Vf. weist auch die Verschiedenheit seines Dibromcarbonylaminophenols von dem Jacoby'schen (J. pr. Chem. [2] **37**. 51; C. **88**. 329) nach. Letzteres giebt beim Kochen mit 5%iger KOH ein *Dibromaminophenol*, $C_6H_5ONBr_2$, F. 140°, während das 3,5-Dibromcarbonylamidophenol mit KOH ein *Dibrom-o-aminophenol*, $C_6H_2(NH_2)^1(OH)^2(Br)_2^{3,5}$, F. 91°, bei der Reduktion mit Natriumamalgam das *Carbonylamidophenol*, F. 137°, liefert. Kalisalz des Dibromcarbonylaminophenols, $C_6H_2Br_2<\begin{smallmatrix}O\\NK\end{smallmatrix}>CO$, weifse Nadeln; ähnlich das Barytsalz.

II. Einw. von KOBr auf das m-Oxybenzamid. Bei der Einw. von 3 Mol. KOBr auf 1 Mol. Amid erhielt Vf. das s. *Tribrom-m-oxybenzamid*, $C_6H(CONH_2)^1(OH)^3(Br)_3^{2,4,6}$, F. 221°, bei der Einw. von 4 Mol. KOBr das höcht unbeständige *Tribromoxgbenzbromamid*, das selbst im Vakuum sich zers. Beim Auflösen des Amids in stark alkal. KOBr-Lsg. bildet sich das *Tribrom-m-aminophenol*, $C_6HBr_3(NH_2)^1(OH)^3$, von Daccomo (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1168), F. 117°, das ein *Triacetylderivat*, $C_6HBr_3[N(COCH_3)_2]^1(OCOCH_3)^3$, F. 136°, liefert.

III. Einw. von KOBr auf das p-Oxybenzamid. Statt des KOBr, das auf das p-Oxybenzamid stark zersetzend wirkte, benutzte Vf. das weit schwächer wirkende $Ba(OBr)_2$. Letzteres giebt (2 Mol.) mit dem Amid (1 Mol.) das *Dibrom-p-aminophenol*, F. 191°, von Lellmann (Ber. Dtsch. chem Ges. **17**. 2731).

IV. Einw. von KOBr auf die Äther des o-, m- und p-Oxybenzamids. Zur Darst. der betreffenden Äther verfährt man zweckmäfsiger. als Heintz (Liebig's Ann. **153**. 326) angiebt, in der Weise, dafs man 15 g der Oxybenzoës., in der berechneten Menge alkoh. KOH gel., auf dem Wasserbade verdampft, etwa 12 Stdn. bei 110—115° trocknet u. das so erhaltene Dikaliumsalz mit der theoretischen Menge Jodalkyl zunächst 10 Stdn. bei 160—180° u. eine halbe Stunde bei 215—220° erhitzt. Mit KOBr + KOH geben die so dargestellten Äther der drei Oxybenzoësäureamide die entsprechenden Aminophenoläther, das *Anisoylamid* z. B. das *p-Anisidin*. Bei der Einw. schwach alkal. KOBr-Lsgg. bei niederer Temperatur auf die betreffenden Äther entstanden Gemische von bromierten Amiden. So konnte Vf. beim Anisoylamid ein *Monobromanisoylamid*, F. 184°, isolieren. — Fügt man zu einer Lsg. von 10 g Anisoylamid in einer Lsg. von 2,5 g Natrium in 200 ccm CH_3OH allmählich

unter Abkühlung 10 g Brom, so setzen sich nach einigen Minuten kleine Krystalle von *α-β-Anisolanisoylharnstoff*, $C_{16}H_{16}N_2O_4$, F. 222°, unl. in den gewöhnlichen Solvenzien, ab. Die B. dieses Körpers aus dem Anisoylamid vollzieht sich in ganz analoger Weise, wie LENGFELD u. STIEGLITZ (Amer. Chem. J. **15**. 215. 504 u. **16**. 370) für das Succinimid angegeben haben, unter intramolekularer Umlagerung:



α-β-Anisolanisoylharnstoff

Diese Kondensation des Anisoylamids durch Brom u. Natriummethylat verläuft sowohl in konz. wie in verd. Lsg.; die Konstitution des α-β-Anisolanisoylharnstoffs folgt aus seinen Spaltungsprodd., p-Oxybenzoës. und p-Aminophenol, in die es beim Erhitzen mit konz. HCl im Einschmelzrohr auf 225° zerfällt.

V. **Über die Schnelligkeit der intramolekularen Umwandlung der Bromamide unter dem Einflufs eines Alkalis.** Nach den bisherigen Versuchsergebnissen scheint die Ggw. einer OH-Gruppe einen beschleunigenden Einflufs auf die intramolekulare Umwandlungsgeschwindigkeit der Bromamide auszuüben. Ferner geht aus vorläufigen Verss. mit Anisoylbromamid und Benzbromamid hervor, dafs die intramolekulare Umwandlung der Bromamide unter dem Einflufs überschüssigen Alkalis der Formel von WILHELMY entspricht, d. h. eine Rk. erster Ordnung ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 408—26. 23/12. [Sept.] 1899. Wageningen.) ROTH.

Ch. Rabaut, *Über die Verseifung des Benzonitrils.* Zur Umwandlung von Benzonitril in Benzamid ist die Ggw. von H_2O_2 (vergl. DIENERT, J. pr. Chem. **52**. 631) nicht nötig. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Benzonitril, welche mit verd. KOH versetzt ist, auf dem Wasserbade, neutralisiert genau die überschüssige KOH und verdampft das alkoh. Filtrat, so erhält man *Benzamid* in guter Ausbeute, welche von der Menge der angewandten KOH abhängig ist. Nimmt man auf 10 g $C_6H_5 \cdot CN$ (in 100 ccm A. gel.) 6 g KOH, so erhält man eine Ausbeute von 98%, bei Anwendung von 1,12 g KOH : 70% u. bei Anwendung von 0,56 g KOH : 40% Benzamid. Die Ggw. von KOH ist zur Verseifung des Benzonitrils nötig, denn beim Erhitzen einer alkoh. Lsg. des Nitrils auf 100° (Rohr) bildet sich kein Benzamid. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1075—76. 20/12. 1899. Paris. Mediz. Fakultät.)

HESSE.

Julius Troeger, *Über die Einwirkung von Acetessigester, sowie substituierten Acetessigestern auf p-Amidobenzoësäure bei An- und Abwesenheit von Pyridin.* Die Einw. von *p-Amidobenzoësäure* auf Acetessigester verläuft ohne Ggw. von Kondensationsmitteln sehr langsam, in Ggw. von Pyridin schnell, aber ganz anders als ohne dieses Mittel (vgl. über o-Amidobenzoës. St. NIEMENTOWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1318; C. **94**. II. 95; über die m-S. G. PELLIZZARI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma **90**; C. **91**. I. 357), Bei 73-stündigem Erhitzen von p-Amidobenzoësäure mit Acetessigester bildete sich *Acetylacet-p-amidobenzoësäure*, $C_{11}H_{11}NO_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Glänzende, verfilzte Nädelchen aus Eg., F. 190°. In h. W. l., in Ä. wl.; in Soda unter Aufbrausen l. Das Natriumsalz zers. sich in k. wss. Lsg. — Bei Ggw. von Pyridin bildet sich aus denselben Substanzen eine *Verbindung* $C_{18}H_{16}N_2O_4 = CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (?). Gelblichweifses, amorphes Prod. In den üblichen Mitteln unl. — *Methylacetylacet-p-amidobenzoësäure*, $C_{12}H_{13}NO_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Aus Methylacetessigester in sehr geringer Ausbeute, die auch durch Verwendung des geschlossenen Rohrs nicht verbessert wurde. Schwach gelbliche, seidenglänzende Krystalle aus W., F. 195—196°. — In Ggw. von Pyridin erhält man unter Zers. des Methyl-

acetessigesters *p-Carbodibenzamsäure*, $C_{15}H_{12}N_2O_5$ = $CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. Eigenschaften s. GRIESS, J. pr. Chem. [2] **5**. 370. Wurde nicht krystallisiert gewonnen. Dieselbe Verb. entsteht bei Verwendung von *Äthylacetessigester*. Sie ist in NH_3 ll.; die Lsg. giebt mit $BaCl_2$ einen Nd. — Mit *Monochloracetessigester* erhält man eine *Verbindung* $C_{11}H_{11}NO_5$ = $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbliche, nicht krystallisierbare Substanz, F. 185°. In organischen Mitteln aufser h. Essigester wl. Löst sich in Soda langsam u. scheidet ein Na-Salz ab, das aber einem Zersetzungsprod. angehört. Salzs. spaltet unter Rückbildung von p-Amidobenzoës. — *Chloracetylacet-p-amidobenzoësäure*, $C_{11}H_{10}NO_4Cl$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Durch kurzes Erhitzen mit Chloracetessigester. Krystalle aus A., F. 189°. In W. unl. Die neutrale alkoh. Lsg. wird durch W. unter Abspaltung von Salzs. zers. (J. pr. Chem. [2] **60**. 507—19. 7/12. 1899. Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. f. pharm. u. synth. Chemie.) RASSOW.

Julius Troeger u. **Erich Ewers**, *Über α-Dichlorpropionthioamid.* Aus α-Dichlorpropionitril u. H_2S entsteht bei Ggw. von alkoh. NH_3 in der Kälte *α-Dichlorpropionthioamid*, $C_3H_5Cl_2SN$ = $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CS \cdot NH_2$. Blätterige, gelblichweifse Krystalle beim Verdunsten des A., F. ca. 54°. In k. W. unl., in A. und Ä. l. Zers. sich bald unter B. gelber, öliger Prodd. (J. pr. Chem. [2] **60**. 520—23. 7/12. 1899. Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. f. pharm. u. synth. Chemie.) RASSOW.

H. Labbé, *Über die Addition von Natriumdisulfit an die doppelten Bindungen.* Vf. hat verschiedene ungesättigte Verbb. bezüglich ihres Verhaltens gegen Natriumdisulfit studiert. Wird rektifiziertes *Styrol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$, 10 Stunden lang mit einem Überschufs von Natriumdisulfit, welches zur Neutralisation der freien S. mit Na_2CO_3 versetzt ist, gekocht, so entstehen nur Spuren einer Verb. Auch nach 24 Stdn. sind die Ausbeuten minimal. — *Zimmtalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2OH$, giebt bei achtstündigem Kochen mit Natriumdisulfit eine Disulfitverb., $C_9H_{11}SO_4Na$, weifses, zerfliefsliches Salz, ll. in W., swl. in k. A., wl. in h. A. Dem Reaktionsgemisch wird die Verb. nach dem Eindampfen der wss. Lsg., welche zur Entfernung des überschüssigen A. mit Ä. extrahiert wird, durch mehrfaches Auskochen der Salze mit 90%ig. A. entzogen. — *Geraniol* giebt bei achtstündigem Kochen ebenfalls eine Natriumdisulfitverb. von der Formel $C_{10}H_{20}S_2O_7Na_2$ (soll wohl heifsen $C_{10}H_{20}S_2O_7Na_2$. Der Ref.), weifses, zerfliefsliches Salz, ll. in W., l. in h. A. u. Methylalkohol. Ausbeute 15%. — *Citronellol* verhält sich dem Geraniol analog. Die Natriumdisulfitverb. desselben, $C_{10}H_{21}SO_4Na$, ist ein weifses Salz von ähnlichen Eigenschaften, wie die Geranioldisulfitverb.

Wird *Zimmtsäure* mit Natriumdisulfitlsg. gekocht, so geht dieselbe nach $^1/_2$ Stde. vollständig in Lsg. u. ist nach dieser Zeit fast vollständig mit dem Natriumdisulfit verbunden. Ein Zusatz von SS. zur Lsg. bewirkt dann keine Fällung von Zimmts. mehr. Die Isolierung und Reinigung der entstandenen Natriumdisulfitverb., $C_6H_5 \cdot CH(SO_3Na) \cdot CH_2 \cdot CO_2Na$, bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3Na) \cdot CO_2Na$, ist aber sehr schwer, da die Verb. swl. in sd. A. ist.

Aus den vorstehenden Versuchen ergiebt sich bereits das Resultat, dafs an die doppelte Bindung in den KW-stoffen sehr schwer Natriumdisulfit addiert wird, leichter findet diese Addition bei den Alkoholen, insbesondere denen der aliphatischen Reihe (Geraniol, Citronellol), statt. SS. scheinen dagegen, wahrscheinlich infolge der leichteren Löslichkeit, noch leichter Natriumdisulfit zu addieren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1077—80. 20/12. 1899.) HESSE.

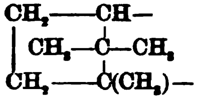
August Klages, *Die Umwandlung von Dihydrocarvon in Carvenon durch Ameisensäure.* Vf. weist den Prioritätsanspruch von KONDAKOW (J. pr. Chem. [2] **60**. 257; C. **99**. II. 1120) gegenüber seinen Angaben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**.

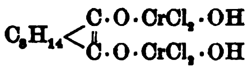
1516; C. **99**. II. 206) zurück. In den von KONDAKOW selbst zitierten Arbeiten fände sich keine Andeutung der Verwendung von *Ameisensäure* zur Umwandlung von *Dihydrocarvon* in *Carvenon*. (J. pr. Chem. [2] **60**. 544. 7/12. [1/12.] 1899. Heidelberg.) RASSOW.

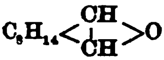
J. **Bredt**, *Untersuchungen über die Konstitution des Camphers und seiner Derivate*. VI. Abhandlung. *Über Camphenilanaldehyd und Camphenilansäure* von J. **Bredt** und W. **Jagelki**. Durch Einw. von Chromylchlorid auf Camphen in CS_2-Lsg. entsteht, ausnahmsweise durch Anlagerung des Chlorids an die Äthylenbindung des Camphens, die Doppelverb. $C_{10}H_{16}\cdot 2CrO_2Cl_2$ (I.), die beim Zers. mit W. einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, nicht $C_{10}H_{14}O$, wie ETARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 434; C. **96**. I. 648) angiebt, liefert:

$$3[C_{10}H_{16}\cdot 2(CrO_2Cl_2)] + 3H_2O = 3C_{10}H_{16}O + 2CrCl_3 + 4CrO_3 + 6HCl.$$

Dabei bildet sich zunächst wohl ein Oxycamphen (II.) mit äthylenoxydartiger Sauerstoffbrücke, das dann eine Umlagerung in den Aldehyd (III.) erfährt. Mit diesem Aldehyd ist wahrscheinlich das Reaktionsprod. identisch, das G. WAGNER aus Camphenglykol mittels HCl erhielt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2313; C. **90**. II. 386). Da die durch Oxydation des Aldehyds entstehende S. $C_{10}H_{16}O_2$ sich wie eine gesättigte Verb. verhält, so schlagen die Vff. vor, die den Verhältnissen nicht entsprechende ETARD'sche Benennung Camphens. und -aldehyd in *Camphenilansäure* und *Camphenilanaldehyd* abzuändern.



$= C_8H_{14}$: I. 

II.  III. $C_8H_{14}>CH\cdot CHO$ IV. $C_8H_{14}>CBr\cdot COCl$ V. $C_8H_{14}>C(OH)COOH$

Doppelverbindung von Camphen mit Chromylchlorid. B. durch allmähliches Zugeben einer Lsg. von 2 Mol. (95 g) CrO_2Cl_2 (frisch dest.) in (950 ccm) trockenem CS_2 zu einer gut gekühlten Lsg. von 1 Mol. Camphen (40,8 g) in (400 ccm) trockenem CS_2; der nach 24-stünd. Stehen gesammelte, mit CS_2 ausgewaschene, braune, körnige Nd. wird auf Thontellern in einem warmen Luftstrome getrocknet. Hellbraunes, äufserst hygroskopisches, süfs schmeckendes Pulver, das an der Luft zu einer grünen Fl. zerfliefst, unl. in Bzl., Lg., CCl_4, etwas l. in Ä.; beim Erhitzen zers. es sich unter Zurücklassung von Cr_2O_3.

Camphenilanaldehyd, $C_{10}H_{16}O$ (III.). Die Doppelverb. wird durch Eiswasser zersetzt und der Camphenilanaldehyd nach Reduktion der gebildeten Chroms. durch Wasserdampf abgetrieben; der äther. Lsg. des durch Neutralisation mit Sodalsg. von Camphenilans. (oder einem Gemisch dieser mit Isocamphenilans., wenn die bei Zers. der Doppelverb. gebildete Chroms. längere Zeit eingewirkt hat) befreiten Destillates wird der Aldehyd durch Schütteln mit konz. Bisulfitlsg. entzogen. Der aus der Bisulfitdoppelverbindung regenerierte Aldehyd ist eine weifse, krystallinische, angenehm riechende M., F. 70°, E. 68°, Kp_{14}. 96° (fast konstant), unl. in W., auf dem er sich, wie Campher, kreisend bewegt, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg., Lg. Reduziert ammoniakal. Silberlsg., liefert bei freiwilliger Oxydation an der Luft, wobei Verflüssigung eintritt, Camphenilans., bei Oxydation mit $KMnO_4$-Lsg. Isocamphenilans. (s. später).

Camphenilansäure, $C_{10}H_{16}O_2$. Glashelle, dünnblätterige Krystalle (aus Chlf. + Ä.), F. 65°, Kp_{14}. 147°; l. in h. W., A., Ä., Chlf., Bzl., Lg., fast unl. in k. W. In der Kälte indifferent gegen Brom und $KMnO_4$. Calciumsalz, $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ca$, kleine,

weifse, glänzende Blättchen (aus h. W.), sl. in A. Silbersalz, schweres, weifses Krystallmehl, unl. in W. — *Camphenilansäurechlorid*, $C_{10}H_{15}OCl$, wasserklare, ölige, angenehm riechende Fl., Kp_{14}. 105—106°, leicht zers. mit W. — *Camphenilansäuremethylester*, $C_{10}H_{15}O_2 \cdot CH_3$. B. aus Camphenilansäurechlorid und Methylalkohol; wasserklare, angenehm riechende Fl., Kp_{12}. 99—100°. — *Bromcamphenilansäurechlorid* (IV.). Durch Einw. eines Mol. Br auf Camphenilansäurechlorid bei Wasserbadtemperatur erhalten; weifse, weiche, krystallin. M., Kp_{14}. 165°, leicht zers. Setzt sich bei längerem Stehen mit W. zu *Bromcamphenilansäure*, $C_{10}H_{15}BrO_2$, um, kleine, weifse Krystalle (aus Lg.), F. 145°, unl. in k. W., ll. in A., Ä., Chf., w. Lg.

Isocamphenilansäure, $C_{10}H_{16}O_2$. Entsteht bei längerem Erwärmen von Camphenilans. mit verd. HNO_3, sowie durch Oxydation einer alkoh. Lsg. von Camphenilanaldehyd mit $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte. Wasserhelle, gut ausgebildete Krystalle (aus Lg.), triklin (FOCK), F. 118°, wl. in k. W., ll. in A., Ä., Chlf. u. h. PAe. Calciumsalz, $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ca + 2H_2O$. Weifse Krystalle (aus h. W.). Silbersalz, $C_{10}H_{15}O_2Ag$. Weifses, schweres, ziemlich lichtbeständiges Pulver.

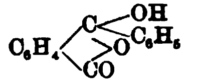
Oxycamphenilansäure (Camphenilolsäure), $C_{10}H_{16}O_3$ (V.). B. beim Kochen von Bromcamphenilansäure mit Natriumcarbonatlsg.; weifses, kleinkrystallisiertes Pulver, F. 170—172°, ll. in h. W., A., Ä., Chlf. Natriumsalz, zwl. in k. W. Silbersalz, weifses, kleinkrystallisiertes Pulver, etwas l. in h. W.

Die Säure ist identisch mit der von WAGNER durch Oxydation von Camphen mittels $KMnO_4$-Lsg. erhaltenen *Camphenylsäure* (C. **97**. I. 1056), bei deren Bildung aus Camphenglykol WAGNER ebenfalls eine Umlagerung annimmt. (LIEBIG's Ann. **310**. 112—34. 14/12. [18/10.] 1899. Aachen. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) HELLE.

Eugène Charabot, *Entstehen der Terpenbestandteile im Bergamottöl.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1083—91. 20/12. 1899. — C. **99**. II. 1126.) HESSE.

A. Haller und **A. Guyot**, *Untersuchungen über die Tautomerie der Benzoylbenzoësäure.* In einer früheren Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 139; C. **94**. II. 368) haben die Vff. für die Benzoylbenzoës. die Formel II. angenommen, während die Formel I. weniger in Betracht gezogen wurde. Da aber bei verschiedenen Rkk. die Benzoylbenzoës. sich wie eine γ-Ketons. verhält, so war es interessant, zu untersuchen, ob die S. in beiden tautomeren Formen, z. B. in der Form von Estern existieren könnte. Es wurde daher nach fünf verschiedenen Methoden der *Benzoylbenzoësäuremethylester* dargestellt, und zwar 1. durch direkte Esterifizierung mittels HCl u. Methylalkohol, 2. Einw. von CH_3J auf das Ag-Salz, 3. Einw. von Natriummethylat auf Benzoylbenzoësäureanhydrid, 4. Einw. von Natriummethylat auf das gemischte Acetylbenzoylbenzoësäureanhydrid und 5. durch Einw. von Methylalkohol auf Benzoylbenzoësäurechlorid. Bei allen fünf Methoden wurde nur der in Prismen krystallisierende Benzoylbenzoësäuremethylester (III.), F. 52°, erhalten. Man mufs

I. $C_6H_4<{CO \cdot C_6H_5 \atop COOH}$

II. 

III. $C_6H_4<{CO \cdot C_6H_5 \atop CO_2 \cdot CH_3}$.

daher annehmen, dafs entweder die beiden Formen des Methylesters nicht existieren können, u. nur der Methylester der Formel III. entsteht, oder dafs der Methylester, welcher der tautomeren Form II. der Benzoylbenzoës. entspricht, unbeständig ist u. sich sofort umlagert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1213—16. [26/12.* 1899.].) HESSE.

Julius Gnezda, *Über neue Reaktionen der Indolbasen und der albuminoiden Körper.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1091—95. 20/12. 1899. — C. **99**. II. 320.) HESSE.

Chr. Knueppel, *Über das p-Amidochinolin und einige Derivate desselben.* (Experimenteller Teil zu Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 703; C. **96**. I. 967.) p-Nitrochinolin läfst sich in gröfseren Mengen bequem in sd. alkoh. Lsg. durch Fe-Pulver bei Ggw. eines Metallchlorids ($CaCl_2$, $MgCl_2$) zu *p-Amidochinolin* reduzieren. Als Nebenprod. entsteht dabei p-Azochinolin, das sich zuerst ausscheidet; das vom A. befreite Filtrat erstarrt im Exsikkator zur Krystallmasse von p-Amidochinolin.

Thionyl-p-amidochinolin, $C_3H_3N \cdot C_6H_3N : SO$. B. neben dem einfachen Chlorhydrat, $C_9H_6N \cdot NH_2 \cdot HCl$, beim Eintropfen mit Bzl. verd. Thionylchlorids in eine erwärmte Lösung von Amidochinolin in Benzol; schwefelgelbe, angenehm aromatisch riechende Nädelchen (aus PAe.), F. 64—65°. Schm. beim Erwärmen unter W. und zers. sich dann; giebt mit HCl ein durch W. schnell zers. Chlorhydrat. — *p-Amidochinolinthionaminsäure*, $C_3H_3N \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot SO_3H$, entsteht beim Einleiten von SO_2 in eine äther. Lsg. von Amidochinolin; kanariengelbes Krystallpulver, F. 124°, unl. in Ä. und Bzl., sll. in W. — *Monochlorhydrat* des *Amidochinolins*, $C_3H_3N \cdot C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$. Aus dem Dichlorhydrat, F. 250°, und p-Amidochinolin in wss. Lösung; goldgelbe Nadeln (aus A.), F. 109°. HCl ist wahrscheinlich an N des Pyridinkerns gebunden, da eine Lsg. des Salzes in Eg. auf Zusatz von Acetanhydrid das Chlorhydrat des Acetamidochinolins liefert. — *p-Chinylurethan*, $C_3H_3N \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot COO \cdot C_2H_5$. B. aus p-Amidochinolin und Chlorkohlensäureester in Eg. bei Ggw. von Na-Acetat; schwach bräunlich gefärbte Tafeln (aus h. A.), F. 168°, wl. in W., ll. in h. A. und Bzl. Chlorhydrat, weifse Nadeln (aus h. A.).

p-Acetamidochinolin. Bildet sich auf Zusatz von Acetanhydrid zu einer Lsg. der Base in Eg.; weifse Nadeln (aus h. W.), F. 138°, ll. in A. und h. W. Spaltet beim Kochen mit HCl leicht Acetyl ab. Chlorhydrat, $C_9H_6N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \cdot HCl$, schneeweifse, büschelig angeordnete Nadeln, unl. in A. Salicylat, $C_9H_6N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \cdot C_6H_4(OH)COOH$, weifse, seideglänzende Nadeln (aus h. W.), F. 140°. Tartrat, $3C_9H_6N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \cdot 4C_4H_6O_6$, weifse Nädelchen, F. 226°. — *Jodmethylat*, $C_9H_6N \cdot CH_3J \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, feine, gelbe Nadeln, F. 268°, ll. in h. W., wl. in A. u. Bzl. — *p-Benzoylamidochinolin*, $C_3H_3N \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Derbe, schwach gelbliche Nadeln (aus verd. A.), F. 169°, wl. in W., ll. in A.; liefert gut krystallisierende Salze.

p-Chinylhydrazin, $C_3H_3N \cdot C_6H_3NHNH_2$. Die aus p-Amidochinolin erhaltene Diazoverb. wird durch $SnCl_2$ reduziert und das Zinndoppelsalz mit H_2S zerlegt; das freie Hydrazin krystallisiert nicht u. verharzt sehr leicht. Die wss. Lsg. des Chlorhydrates giebt mit Benzaldehyd bei Ggw. von Na-Acetat *Benzyliden-p-chinylhydrazon*, $C_9H_6NNHN : CHC_6H_5$ (gelbrote Nadeln aus W., rubinrote, würfelförmige Krystalle aus A., F. 203°), mit KCNO *p-Chinolinsemicarbazid*, $C_9H_6NNHNHCONH_2$ (schneeweifse, glänzende Nädelchen aus h. A., F. 234°), und mit Brenztraubens. bei Ggw. von Na-Acetat *Brenztraubensäure-p-chinylhydrazon*, $C_9H_6NNHN : C(CH_3)COOH$ (hellgelbes, krystallinisches Pulver, F. 189°; ohne Zusatz von Na-Acetat entsteht das Chlorhydrat des Hydrazons, orangerote Nadeln, F. 201°).

p-Azochinolin, $C_9H_6NN : NNC_9H_6$ (s. o.). Orangerote Nädelchen (aus A. oder Bzl.), F. 248°. Chlorhydrat, dunkelorangerote, glänzende Nadeln. — *p-Azoxydichinyl*, $C_9H_5NN \cdot O \cdot NNH_5C_9$. Aus p-Nitrochinolin und Na-Methylat in h. konz. methylalkoh. Lsg.; goldgelbe Nadeln, F. oberhalb 280°, unl. in Ä., wl. in Bzl. u. A. Geht durch Dest. mit Fe-Pulver im H-Strome in *p-Azodichinyl*, $C_9H_5NN : NNH_5C_9$, über, gelbe Nadeln (aus Xylol), F. über 280°.

Chinolin-p-azodimethylamidobenzol, $C_9H_6NN : NC_6H_4N(CH_3)_2$. Das Chlorhydrat (2HCl) entsteht aus diazotiertem p-Amidochinolin und Dimethylanilin; stahlblaue, glänzende Nädelchen (aus A.), unl. in W. Die freie Azoverb. krystallisiert nicht und verharzt leicht. — Diazobenzolchlorid u. p-Amidochinolin liefern *salzsaures Phenyl-p-diazoamidochinolin*, $C_9H_6NNH \cdot N : NC_6H_5 \cdot HCl$, rote Nadeln (aus A.); die freie

Base, orangegelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 142°, läfst sich nicht in die isomere Azoverb. umlagern. — *Jodmethylat*, $C_8H_8NCH_3J \cdot C_6H_3NH \cdot N : NC_6H_5$, tiefrotbraune, feine Nädelchen (aus h. W.), F. 220°. (LIEBIG's Ann. **310**. 75—88. 14/12. [8/10.] 1899. Rostock. Chem. Inst. der Univ.) HELLE.

Physiologische Chemie.

J. L. W. Thudichum, *Einige Reaktionen des Phrenosins, des Cerebrogalaktosids aus dem menschlichen Gehirn.* Vf. hat früher aus dem Gehirn der Menschen und höheren Tiere das *Phrenosin*, $C_{41}H_{79}NO_8$, dargestellt (J. pr. Chem. [2] **25**. 19; **53**. 80; C. **82**. 246) und die Spaltung in *Neurostearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_2$, F. 84°, *Cerebrogalaktose*, $C_6H_{12}O_6$, und *Sphingosin*, $C_{17}H_{35}NO_2$, ein ausgesprochenes Alkaloid, nachgewiesen. *Phrenosin* wird durch konz. wss. Merkurinitratlsg. umgewandelt in ein ätherlösliches Produkt, das nach dem Verdunsten des Ä. als schneeweifse Masse hinterbleibt, die mit W. verkleistert. In h. alkoh. Lsg. erhält man mit konz. wss. Merkurinitratlsg. ein Phrenosinmerkurinitrat (N : Hg = 3 : 4); weifser Nd.; giebt an sehr verd. Salpeters. Quecksilberverbb. ab und geht über in das *Dimerkuronitrat-Trimerkurioxydhydrat des Phrenosins*, $C_{41}H_{83}N_3HgO_{19} = C_{41}H_{79}NO_8 + 2HgNO_3 + 3HgO + 2H_2O$. Weifse, amorphe Substanz. Verliert bei 100° 2,25 % W. Ist in sd. A. unl., quillt aber damit auf; in W. und verd. HNO_3 ganz unl. — Durch verd. h. Salpeters. bilden sich aus Phrenosin: a. *Neurostearinsäure*. — b. *Phrenylin*, eine neutrale, stickstoffhaltige Substanz, die bei 100° erweicht, F. 130°. — c. *Schleimsäure* aus der Galaktose. — d. Eine rote, *harzige Säure*. — e. Ein neutraler, in Ä. ll. Körper, dem Phrenylin verwandt.

Sphingosin, $C_{17}H_{35}NO_2$, wurde wegen seines Auftretens bei Gehirnerkrankungen genauer untersucht. Getrennt von den Barytsalzen der bei der Hydrolyse des Phrenosins entstehenden SS. durch abs. A., aus welchem schwefels. Sphingosin durch alkoh. Schwefels. gefällt wird. Das Sulfat verliert an W. bei langer Berührung Schwefels., durch h. Natronlauge wird die Base erst in Flocken, dann als Öl abgeschieden. Dies Öl erstarrt nach dem Trocknen zu einer festen, pulverisierbaren Substanz vom F. 75 bis 80°. Mit W. geschüttelt, bildet es ein Polyhydrat von Schmalzkonsistenz, das bei 100° das W. wieder verliert. Das aus dem Öl erstarrte Alkaloid läfst sich aus Ä. und aus A. krystallisieren. In h. W. wl.; die Lsg. erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Aus der wss. Emulsion werden durch SS. die Salze gefällt. Mit konz. Schwefelsäure entsteht erst auf Rohrzuckerzusatz eine purpurrote Färbung („Oleocholidrk."). — $2C_{17}H_{35}NO_2 + H_2SO_4$; weifse, harte M., quillt in A.; in Bzl. u. Ä. bei Ggw. von mehr S. l.; zers. sich z. Tl. beim Aufbewahren. $C_{17}H_{35}NO_2 + HCl$; Nadeln aus A., Nadeln oder Blätter aus W., in k. W. unl. $C_{17}H_{35}NO_2 + HNO_3$; harte Krystallaggregate aus W. oder Amylalkohol; erweicht bei 100°; wird von k. W. erst gelatiniert, dann gel. Schmeckt bitter, erregt Kratzen im Halse u. Übelkeit. Giebt Ndd. mit $HgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$. Chlorplatinat, Ballen feiner Nadeln aus A., in W. und Salzs. wl., in Ä. l. Pikrat, erstarrendes, gelbes Öl, in 10 Tln. A. l. — $C_{17}H_{35}NO_2 + HgNO_3$, weifser, kreidiger Nd., aus der wss. Lsg. des Nitrats durch Merkurinitrat; in W., A., Ä. und Salzs. unl.; verliert beim Kochen mit W. Salpeters. und giebt eine Verb. $C_{17}H_{35}NO_2 \cdot HgO$. Diese Verb. wird durch sd. Salpeters. zu einer mit Palmitins. isomeren S. oxydiert. — Aus einem Gemisch der Sulfate des Sphingosins u. Psychosins fällt in salpetersaurer Lsg. durch $PtCl_6H_2$ eine Verb. $(C_{17}H_{35}NO_2 \cdot HCl)(C_{23}H_{45}NO_7)PtCl_4$; Nadeln aus A.; in Salzs. unl., l. in Ä. Sphingosin bildet neben Neurin den basischen Bestandteil des Gehirnedukts *Sphingomyelin*, $C_{52}H_{121}N_3PO_{10}$. Dieses Phosphatid liefert bei der Spaltung keine Glycerinphosphors.; durch $Ba(OH)_2$ wird zuerst Neurin, dann Sphingosin in

Freiheit gesetzt. $CdCl_2$ liefert einen Nd. $C_{51}H_{99}N_2PO_{10} + 2CdCl_2$. Sphingosin dient als Heilmittel bei Krankheiten der Nerven und der Medulla. (J. pr. Chem. [2] **60.** 487—504. 7/12. 1899. London.) RASSOW.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Felix, *Auszug aus dem Berichte über die öffentliche Hygiene und den Sanitätsdienst im Königreich Rumänien für die Jahre 1896 und 1897.* Die General-Direktion für den Sanitätsdienst in Rumänien besitzt zwei chemische Institute, welche sich mit der Unters. von Nahrungs- und Genuſsmitteln, sowie mit sanitätspolizeilichen und gerichtlichen Analysen befassen. Die Centralanstalt in Bukarest hat einen Direktor, einen Unterdirektor, vier Chemiker und fünf Assistenten, das chemische Institut in Jassy einen Direktor, drei Chemiker und zwei Assistenten. Auſserdem besteht in Bukarest und Jassy je ein städtisches Laboratorium für Chemie u. Bakteriologie. Die Gründung städtischer Laboratorien in den anderen Städten wird eifrigst gefördert.

Die Centrale in Bukarest hat 1897 7323 Proben, das Institut in Jassy 3862, die städischen Laboratorien beider Städte 975 und 949 Proben untersucht. Rumänien hat eine sehr entwickelte Spiritusindustrie. Die Beanstandung von Branntwein wegen nicht genügender Reinheit erfolgte 417 mal, wegen eines das gestattete Maſs übersteigenden Alkoholgehaltes 1056 mal. Neben 49 groſsen Brennereien giebt es 24000 kleine Brennereibetriebe, in denen von den 64000 mit Pflaumen bepflanzten Hektaren Land 46 Millionen Liter Pflaumenbranntwein mit einem Durchschnittsgehalte von 25% A. gewonnen werden. Fälschungen von Wein sind verhältnismäſsig selten. Die Herstellung von Wein aus Trockenbeeren ist in Rumänien verboten, ebenso der Verkauf von Kunstbutter und Oleomargarine. Die Fälschungen von Milch sind nicht sehr zahlreich. Es wird zu etwa gleichen Teilen Kuhmilch und Büffelmilch verbraucht, letztere mit etwa 6% Fett. Das Hauptnahrungsmittel ist der Mais. Von 144000 Waggon Weizen werden 78000 exportiert. Die Mühlenindustrie ist im schnellem Aufblühen begriffen. (Rev. intern. falsific. **12.** 189—91. November. Dezember 1899.) WOY.

Fritz Wahl, *Über den Gehalt des Tabakrauches an Kohlenoxyd.* Im Tabakrauche findet sich regelmäſsig Kohlenoxyd, und zwar im Tabakrauch weniger, als im Cigarrenrauch. Wenn auch, wie Verss. des Vf.'s zeigen, Kohlenoxyd aus dem Tabakrauche in das Blut aufgenommen wird, so werden hierdurch doch keine üblen Folgezustände, geschweige denn gefährliche Vergiftungen zustandegebracht. (PFLÜGER's Arch. **78.** 262—85. 2/12. 1899. Bonn. Pharmakolog. Inst.) SIEGFRIED.

R. von Walther und **A. Schlossmann,** *Über „neue" Verwendungsarten des Formaldehyds zu Zwecken der Wohnungsdesinfektion.* Vff. teilen Desinfektionsverss. mit Formaldehyd mit und kommen zu folgenden Ergebnissen: Es ist möglich, nach den in den betreffenden Verss. eingehaltenen Bedingungen: 7,5 g Formaldehyd pro Kubikmeter bei einem Zimmer von 80 cbm Rauminhalt, Zusatz von 10% Glycerin, 3250 g W., LINGNER'schem App., einen Raum vollständig keimfrei zu machen und hierbei alle ausgelegten Testobjekte, auch solche wie Gartenerde, bedeckt mit einer Eiweiſsschicht, absolut abzutöten. Es läſst sich unter diesen Bedingungen eine gewisse Tiefenwirkung, wie sie eben begrenzt ist durch die Penetrationskraft eines Gases, erzielen. Weder durch die sogenannte Breslauer, noch die SCHERING'sche Methode, kombiniert mit gleichzeitigem Wasserdampfentwickler, noch mit anderen auf den von Vff. gefundenen Thatsachen beruhenden Modifikationen ihrer Methode lassen sich gleich intensive Wirkungen bei gleichem Formaldehydverbrauch u. gleicher

Zeit erzielen. Durch den von Vff. eingeführten Zusatz von Glycerin läfst sich die Wirkung des Formaldehyds erhöhen, resp. läfst sich die Menge des letzteren vermindern. Man vermag jedoch auch ohne Glycerinzusatz Beträchtliches zu erreichen. Selbst bei Verwendung von gewöhnlichen Formaldehydlsgg. ohne Glycerinzusatz kommt es darauf an, möglichst rasch die Verteilung des Formaldehyds in der Luft zu erzielen; hierbei erweist sich der LINGNER'sche App. allen anderen bisher konstruierten an Intensität überlegen. (Münch. med. Wchschr. **46**. Nr. 46 u. 47. Sep. v. Vff. Lab. f. org. Chem. techn. Hochsch. Dresden.) PROSKAUER.

Dunbar u. **J. Kister**, *Versuche zur Reinigung von Milch.* In der Einleitung zu vorliegender Abhandlung besprechen Vff. die Milchreinigungszentrifugen und die Methoden zur Bestimmung des Milchschmutzes. Für ihre Unterss. benutzen Vff. Cylinder, welche den „SPÄTH'schen Sedimentiercylindern" nachgebildet sind. Diese besitzen einen trichterartig verjüngten Abschnitt, welcher in einen Glashahn endet. Die Sedimentierung dauert drei bis vier Stunden; eine Stunde vor dem Ablassen des Schmutzes wird die Milch mittels Glasstabes vorsichtig umgerührt, damit die an den Wandungen sitzenden Partikelchen zu Boden sinken. Der Schmutz wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, durch Auswaschen mit W. von anhängender Milch befreit, getrocknet u. zurückgewogen. (Forts. folgt.) (Milch-Ztg. **28**.753—56. 2/12. 1899. Staatl. Hyg. Inst. Hamburg.) PROSKAUER.

Dunbar u. **J. Kister**, *Versuche zur Reinigung von Milch.* (Forts. und Schlufs v. vorst. Referat.) Unter Anwendung der beschriebenen Methode wurde der Reinigungseffekt, der mittels der *Heine'schen Zentrifuge* erzielt wird, festgestellt und mit demjenigen des dänischen *Kiesfilters* verglichen. Die mit ersterer erhaltenen Resultate waren besser, als die mit letzterem gewonnenen. — Zur Frage, ob die Zus. der Milch durch Behandlung mit der HEINE'schen Reinigungszentrifuge eine nachteilige Veränderung erfährt, wurde festgestellt, dafs die dadurch bewirkte Fettausscheidung eine so geringe ist, dafs sie eine praktische Bedeutung nicht hat. Die mit dem erwähnren Kiesfilter in bezug auf Fettausscheidung erzielten Resultate entsprachen ungefähr denjenigen, die bei der Zentrifuge beobachtet wurden. Selbst ein abnorm hoher Fettgehalt wird durch die HEINE'sche Reinigungszentrifuge nicht verändert, ebensowenig scheint die Verteilungsart der Fettkügelchen in der Milch nachteilig beeinflufst zu werden; letztere Frage wird noch weiter verfolgt. Ein nennenswerter Unterschied im Aufrahmen der Zentrifugenmilch gegenüber der unbehandelten Milch war nicht zu konstatieren.

Die Verschiedenheit in der Wirkung der HEINE'schen Zentrifuge und derjenigen eines Separators dokumentiert sich darin, dafs jene eine nennenswerte Beeinflussung der Trockensubstanz und des D. nicht bewirkt. Das Kiesfilter stand in der Herabsetzung des Keimgehaltes der Zentrifuge nicht nach, übertraf sie sogar unter Umständen bei weitem. Dafs auf den Gelatineplatten, die aus den Abflüssen aus dem Kiesfilter angesetzt waren, sich weniger Kolonien zeigten, als auf den Platten aus der Rohmilch, traf jedoch nur ausnahmsweise zu; das gleiche gilt für die Zentrifugenmilch. Woher dies kommt, ist nicht mit Sicherheit anzugeben. — Der Anstieg des Säuregrades schritt bei der zentrifugierten Milch, ebenso wie bei den Abflüssen aus dem Kiesfilter schneller fort, als in der Rohmilch; sie geronnen beide ebenso schnell wie letztere. Vff. besprechen schliefslich die Reinigung der Zentrifuge. (Milch-Ztg. **28**. 771—78. 787—89. 9/12. u. 16/12. 1899. Hyg. Inst. Hamburg.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Alessandro Baldoni, *Beitrag zur Chemie der Pankreassteine.* Unter Hinweis auf die Litteratur über diesen Gegenstand beschreibt Vf. die physikalischen Charak-

tere von zwei einem Individuum entnommenen Pankreassteinen, die chemisch folgende Zus. zeigten:

Wasser	3,44 %	Gebundene Fettsäuren	12,40 %
Asche	12,67 „	Cholesterin	7,69 „
Eiweifssubstanz	3,49 „	Pigmente etc.	40,91 „
Freie Fettsäuren	13,39 „	Unbest. Substanzen u. Verlust	6,01 „

Die Asche bestand aus Na, K, Ca, Mg u. Fe in Form von Chloriden, Sulfaten, Phosphaten und Carbonaten. (Annali Farmacoterapia e Chim. **1899**. 289—92. Juli-August 1899. Pharmakolog. Univ.-Inst. Rom.) ROTH.

Ch. Achard u. **A. Clerc**, *Über die Lipase bei pathologischen Zuständen.* Die Gröfse des Vermögens des Serums, Fette zu verseifen, läfst sich nach dem Verf. von HANRIOT als durch die Zahl 18 ausdrückbar bei normalem menschlichen Serum ermitteln. Vf. bezeichnet ein Serum, bei dem diese Zahl zwischen 15 und 20 liegt, als ortholipasisch, ein solches, bei dem sie über 20 liegt, als hyperlipasisch, ein solches, bei dem sie kleiner als 15 ist, als hypolipasisch. Hyperlipasisches Serum wurde namentlich bei Diabetikern gefunden. Die Hypolipasie geht jedoch nicht mit ungenügendem glykolytischen Vermögen des Serums parallel, es haben keineswegs alle Diabetiker hyperlipasisches Blut. Ortholipasisches Serum wurde beobachtet z. B. bei typhösem Fieber, Pneumonie, BRIGHT'scher Krankheit, Tuberkulose, Tabes. Hypolipasie, bei welcher das lipasische Vermögen zwischen 15 und 10 schwankte, zeigte das Serum nur bei schweren Fällen verschiedener Krankheiten, wie Pneumonie, Ikterus, Krebs, fortgeschrittener Tuberkulose. Die Fälle, wo die lipasische Zahl unter 10 sank, hatten fast durchgängig letalen Ausgang. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 781—83. [13/11.* 1899.].) SIEGFRIED.

Hecker und **F. Wolf**, *Ochronose und Melaninharn.* Als Ochronose bezeichnet man mit VIRCHOW eine eigentümliche Schwarzfärbung der Knorpel und knorpelähnlichen Gewebe. Bei einem Falle von Ochronose war der Harn frei von Eiweifs und Zucker, meist hellgelb, bisweilen bräunlich gefärbt. Beim Stehen an der Luft wurde er schwarz. Dieselbe Färbung liefs sich durch Eisenchlorid erzeugen; der so gebildete Farbstoff wird durch Behandeln mit Zink und Salzs. wieder entfärbt. Der Harn wird daher als ein melaninhaltiger angesprochen. (Festschrift zum 50-jährig. Bestehen des Stadtkrankenhauses in Dresden; Pharm. Centr.-H. **40**. 761. 7/12. 1899.) SIEGFRIED.

Analytische Chemie.

Ch. M. van Deventer, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Nitraten.* Die Methode beruht auf der Bildung der braunen Lsg. bei der Rk. zwischen Nitraten u. Ferrosulfat, die zum Nachweis von Nitraten dient. Die Braunfärbung wird bedingt durch die Auflösung von Stickoxyd in der Ferrolsg., sie verschwindet auf Zusatz von Ferrosulfat zur Salpeters. so lange, als die Salpeters. im Überschufs und das Eisen nur als Ferrisalz vorhanden ist, und bleibt bestehen, wenn ein Überschufs von Ferrosulfat vorhanden ist. Man setzt zur Ausführung der Methode unter Luftabschlufs die Ferrosalzlösung von bekanntem Gehalt so lange zur Lsg. des Nitrats in überschüssiger Schwefels., bis die Braunfärbung beim Schütteln nicht mehr verschwindet. Ein oben in einen Hahntrichter auslaufendes, unten offenes u. in eine pneumatische Wanne tauchendes Rohr wird mit Quecksilber gefüllt. Vom Trichter aus läfst man 1 ccm Bromoform einfliefsen, um die Reduktion der Salpeters. bei deren direkter Berührung mit dem Quecksilber zu verhindern. Darauf läfst man 5 ccm der zu un-

tersuchenden Nitratlsg. einfliefsen, spült mit wenig W. nach und giebt ca. 8 ccm konz. Schwefels. hinzu. Die Ferrosulfatlsg. wird aus einer Bürette zugefügt. Das Ausflufsrohr der Bürette ist nach oben gebogen u. wird in der pneumatischen Wanne unter die Öffnung des Rohres mit der Nitratlsg. gebracht. Man läfst die Fl. durch das Quecksilber aufsteigen, fügt gegen Ende der Rk. noch 8 ccm Schwefels. zu und setzt das Ferrosulfat in kleinen Mengen zu, bis die Fl. bleibend rotbraun geworden ist. Man überzeugt sich von der Beendigung der Rk. durch Prüfung mit Ferricyankalium auf überschüssiges Ferrosulfat. Zwei Moleküle Salpeters. oxydieren 6 Mol. Ferrosalz. Die Titerstellung der Ferrolsg. erfolgt mit einer Nitratlsg. bekannten Gehaltes. (Z. physik. Ch. **31**. 50—58. Jubelband. 22/12. 1899. Weltevreden.) Bodl.

Fred Ibbotson und **Harry Brearley**, *Untersuchung von Wolframverbindungen*. Vff. haben die (Chem. News **79**. 64; C. **99**. I. 639.) mitgeteilten Verss. über die Zersetzlichkeit von Bleiwolframat durch SS. fortgeführt. Fügt man zu einer sd. Lsg. von Bleiwolframat tropfenweise starke Salpeters., so schlägt an einem bestimmten Punkte die Farbe ziemlich scharf aus Weifs in Gelb um, bei noch etwas vermehrtem Zusatze u. kurzem Kochen tritt dann die gelbe Farbe des WO_3 rein hervor. Der abfiltrierte und geglühte Nd. giebt die eingewogene Menge WO_3 sehr genau wieder. Die gute Übereinstimmung entsteht gleichwohl nur durch Ausgleich verschiedener Fehler, da sich regelmäfsig 2—3 mg WO_3 der Fällung entziehen. Bei Ggw. von Ammonsalzen tritt der Umschlag in Gelb nicht ein, das NH_3 ist durch Kochen mit Laugen zu vertreiben. Ein Nd. der genau der Formel $PbWO_4$ entspricht, wird erhalten, wenn man eine schwach ammoniak. Lsg. eines Wolframates in Ggw. grofser Mengen Ammonnitrat durch Bleiacetat fällt. Aus diesem Bleisalze wird, wie früher beschrieben, WO_3 durch S. abgeschieden. Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd, Mn, Ni, Co beeinflussen die Genauigkeit der Fällung nicht im geringsten. As und Hg mischen sich dem Nd. etwas bei, können aber vernachlässigt werden. U giebt ein unl. Wolframat welches nach dem Glühen durch HCl nicht zers. wird, dagegen in Sodalsg. l. ist. Aus dieser Lsg. wird das Uran durch einen geringen Essigsäureüberschufs wieder ausgeschieden, bleibt dagegen in Lsg., wenn schnell viel Essigs. zugegeben wird. Man kann daher W und U trennen, wenn man die Lsg. bei der in einem geringen Überschufs einer Sodalsg. sd. mit viel Bleiacetat und Essigs. versetzt. Die Trennung von W. und Fe durch die Bleimethode ist nicht angängig, da Eisen stets mit niedergeschlagen wird, wozu noch die schlechte Filtrierbarkeit des Eisennd. kommt. Ebenso stören Sn und Si. In metallischen Pulvern wird die Trennung des Sn dadurch erreicht, dafs man die durch Glühen erhaltenen Oxyde mit KCN schmilzt. Bei Ggw. von Si scheinen sich beim Schmelzen mit Soda Si-W-Verbb. zu bilden, welche durch Essigs. und Bleiacetat nicht völlig zers. werden. Durch salpeters. Quecksilberoxydul wird eine unl. Si-Wolframverb. erhalten, aus welcher nach dem Glühen die SiO_2 durch HF verjagt werden kann. Die öfters empfohlene Methode der Trennung von Si u. W durch NH_3 oder Ammoncarbonat ist unbrauchbar, da SiO_2 vor, wie nach dem Glühen in NH_3 nicht unl. ist. (Chem. News **80**. 293—94. 22/12. 1899. Techn. Depart. Univ. College Sheffield.) Woy.

Fred Ibbotson und **Harry Brearley**, *Schnellmethode zur Analyse metallischer Wolframpulver*. Derartige zur Stahlbereitung verwendete Wolframpulver enthalten über 90 % W etwa je 4 % Si und Fe, einige Zehntel % S, Mn, häufig Mo, gelegentlich Nb, Sn, bis zu 3 % C und wechselnde Mengen Natriumwolframat und Sauerstoff. Die gewöhnliche Methode, hierin das W zu bestimmen, besteht darin, dafs man 0,5 g Pulver glüht, die SiO_2 durch HF verjagt, den Rückstand mit Soda schmilzt, die neutralisierte Lsg. mit $HgNO_3$ fällt und zu WO_3 glüht. Häufig ist das Endprod. aber mit SiO_2 verunreinigt, was bei dem grofsen Faktor erheblich ins Gewicht fällt.

Folgende Schnellmethode hat den Vff. in der Praxis die gleiche Genauigkeit gegeben. 3 g Pulver werden zu Oxyd geglüht und gewogen (A), mit HF behandelt und wieder gewogen (B), die Differenz beider ist SiO_2. Man giebt etwa eine halbe Wallnufsgröfse NaOH zu, verd. auf 200—300 ccm, kocht, filtriert. Der Rückstand (C) wird geglüht und gewogen, in einer kleinen Menge HCl gel. mehrfach verd., filtriert, geglüht und als WO_3 gewogen (D). B enthält WO_3 und Verbb. desselben mit Fe und Mn, deren Menge C—D beträgt. B—C+D ist die in 3 g Pulver vorhandene Menge WO_3. Unter zehn mitgeteilten Vergleichsanalysen dieser Schnellmethode und der Quecksilbermethode liegen die Differenzen von 6 Analysen unter 0,1 % W, sie sind bei 3 Analysen 0,14—0,16 % bei einer 0,30 %. Das Filtrat von B und der Rückstand D enthalten die gesamte vorhandene Menge W, so dafs eine direkte Bestimmung desselben angeschlossen werden kann.

Bei dieser Schnellmethode ist nur die Ggw. von Schwefel störend. Öfters ist dieser durch Kochen mit S. oder Rösten zu vertreiben. Sobald dies nicht der Fall ist, erhält man zu hohe Resultate. Da aber ein stark schwefelhaltiges Wolframpulver für die Zwecke der Stahlbereitung unbrauchbar ist, so wird diese Fehlerquelle nur selten in Betracht kommen, zumal sich ein hoher Schwefelgehalt leicht bemerkbar macht. Der Sauerstoff ist ein für die Analyse wichtiger Bestandteil, da 2 % O fast 10 % WO_3 ausmachen würden. Vorhandenes WO_3 wird durch Erwärmen des Pulvers mit einem grofsen Überschufs von konz. HCl aus dem in HCl unl. metallischen Wolfram herausgel. C wird durch Glühen im Sauerstoffstrom bestimmt. Bei Anwendung eines genügend geräumigen Platinschiffchens kann man den Rückstand alsdann zur Bestimmung von Si, W, Fe und Mn benutzen, während M sublimiert. In Ferrowolfram und Nickelwolfram wird der Kohlenstoff durch Glühen mit PbO_2 oder Pb_3O_4 bestimmt, wie Chem. News **75**. 241; C. **97**. II. 67. (Chem. News **80**. 294—95. 22/12. 1899. Techn. Depart. Univ. College Sheffield.) Woy.

Gustav Walck, *Über Milchsäurebestimmung mittels Alkohol.* Soxhlet hat gezeigt, dafs bevor sich in einer Milch eine Vermehrung der von Anfang an bestehenden S. nachweisen läfst, erst ein gewisser Zeitraum verstreicht, in welchem zwar eine Vermehrung der Säurekeime stattfindet, die Milch aber auf ihrem Anfangssäuretiter verbleibt. Diese Periode, deren Dauer von der Aufsentemperatur und Beschaffenheit der Milch abhängig ist, nennt Soxhlet das Inkubationsstadium. Er fordert, dafs die Milch nur innerhalb dieses Stadiums Verwendung finden soll. Zur exakten Bestimmung des Säuregrades einer Milch dient die Titration mit Phenolphtalein als Indikator. In manchen norddeutschen Molkereien benutzt man zur annähernden Bestimmung des Säuregrades das Verhalten der Milch bei Zusatz von 68 %igem A. Vf. hat die Beziehungen zwischen Säuregrad und der zur Gerinnung nötigen Menge A. studiert und gefunden, dafs je geringer die zum Eintreten einer Gerinnung nötige Menge 68 %igen A. ist, desto höher der Säuregrad der Milch ist. Eine Milch, die, mit gleichen Teilen A. versetzt, nicht gerinnt, hat einen nur geringen Säuregrad, gerinnt auch beim Aufkochen nicht, verbraucht für 10 ccm bis höchstens 2 ccm $^1/_{10}$ n. Lauge und ist für Kindermilch geeignet. Eine Milch, die unter den gleichen Umständen flockige Gerinnung zeigt, ist schon über das Inkubationsstadium hinaus und ist für Kindermilch nicht mehr geeignet. Eine Milch, die schon bei Zusatz kleinerer Mengen Alkohol gerinnt, ist schon hochgradig sauer, gerinnt sofort beim Kochen und ist für den Genufs unbrauchbar. Mit dieser einfachen, von jedermann ausführbaren Methode kann man überall leicht und rasch den Säuregrad einer Marktmilch ziemlich genau bestimmen. (Pharm. Ztg. **44**. 906—7. 20/12. Bakter. Untersuchungsstation des kgl. Garnisonlazarethes Würzburg.) Woy.

[illegible] im

[illegible] H. [illegible] im

[illegible] in [illegible]

[illegible] Die

[illegible]

[illegible]

[illegible] atomiques, [illegible]

[illegible] lark. [illegible]

[illegible] cart.

[illegible]

[illegible] Illustrations. cloth.

Cousin, H., Le Pyrrol et ses dérivés. Lons-le-Saulnier 1899. gr. in-8. IV et 39 pg.

Dana, J. D., The System of Mineralogy. Descriptive Mineralogy. 6. edition, entirely rewritten and much enlarged, by E. S. Dana. With appendix. New-York 1899. roy. 8. 43 and 1134 pg. with over 1400 figures. bound in half calf. Mark 54.

Dominique, E. L. J., Nouvelle méthode d'analyse rapide des Eaux potables. Application à l'essai des eaux d'Emmerin. Lille 1897. gr. in-8. 42 pg.

Duhem, P., La Tension de dissociation avant H. Sainte-Claire Devile. Les travaux de G. Aimé. Paris 1899. 8. Mark 1,80.

— Usines et Laboratoires. Paris 1899. 8. Mark 1.

Duplais, P., Traité de la fabrication des Liqueurs et de la destillation des Alcools. 7. édition, entièrement refondue par M. Arpin et E. Portier. 2 volumes. Paris 1900. 8. 621 et 606 pg. av. 137 figures. Mark 16.

Favrel, G., Aldéhydes et produits aldéhydiques, employés en pharmacie. Bordeaux 1899. gr. in-8. 80 pg.

Gérard, E., Leçons sur l'Electricité professées à l'institut électrotechnique Montefiore. 6. édition, complètement refondue. Volume II. Paris 1900. gr. in-8. av. 387 figures. Mark 10,50.

L'ouvrage complet, 2 volumes, av. 775 figures. Mark 21.

Glinzer, E., Kurzgefafstes Lehrbuch der Baustoffkunde, nebst einem Abrifs der Chemie. 2. Auflage. Dresden 1899. gr. 8. X u. 204 SS. Mark 4.

Hérail, J., Traité de Pharmacologie et de Matière médicale. Partie I. Paris 1899. gr. in-8. av. figures.

Prix de souscription pour l'ouvrage complet, 500 pg. av. 400 figures. Mark 11.

Koninck, L. L. de, Lehrbuch der qualitativen und quantitativen Mineralanalyse. Deutsche Ausgabe, unter Mitwirkung des Verfassers bearbeitet von C. Meineke. (2 Bände.) Band I. Berlin 1899, gr. 8. 36 und 611 SS. mit 1 kolorierten Spektraltafel und 174 Holzschnitten. Mark 14.

Lapparent, A. de, Traité de Géologie. 4. édition, refondue et considérablement augmentée. 3 volumes. Paris 1899. gr. in-8. 1850 pg. av. cartes et figures. Mark 25.

Lebeau, P., Le Silicium et ses combinaisons artificielles. Paris 1899. gr. in-8. 150 pg.

Lefèvre, J., La liquéfaction des Gaz et ses combinaisons artificielles. Paris 1899. 8. 175 pg. 38 figures. Mark 2,20.

Löwenthal, R., Handbuch der Färberei. 2., vermehrte Auflage. Band I. Berlin 1899. Preis des vollständigen Werkes (2 Bde.) Mark 30.

Mc Millan, W. G., Treatise on Electro-Metallurgy. Application of Electrolysis to plating, depositing, smelting, refining of Metals. 2. edition, enlarged. London 1899. 8. 400 pg. with illustrations. cloth. Mark 10,80.

ourlot, A., Constantes physiques utilisées pour la détermination des Poids moléculaires. Paris 1899. gr. in-8. 87 pg. av. figures.

zzi-Escott, E., Analyse chimique qualitative. Paris 1899. 8. 180 pg. av. 6 figures. Mark 2,20.

guis, J. M. F., La Matière médicale populaire au 19. siècle. Montpellier 1897. 4. 106 pg.

dell, A., Untersuchungen über die Löslichkeit einiger Kalkphosphate. Helsingfors 1899. gr. 8. V u. 141 pg. Mark 2.

coe, H., and Harden, A., Inorganic Chemistry for advanced Students. London 1899. 8. 440 pg. with 54 illustrations. cloth. Mark 4,80.

th, A., Laboratory Outline of general Chemistry. Chicago 1899. 8. XII and 90 pg. with 14 figures. interleaved. cloth. Mark 4.

l, E., Distillation et rectification industrielles. Paris 1889. 8. 411 pg. av. 16 figures. cart. Mark 10.

inbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- nd Genufsmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich. Ein

Technische Chemie.

Fälschungen *von Lein-, Flanell- und Baumwollstoffen in England.* Auf Veranlassung der Handelskammer von Manchester hat DIXON eine Reihe von Stoffen auf den Wassergehalt, Gewichtsabnahme nach dem Waschen, Art und Menge der Appretur untersucht. Eine Probe Leinwand mit 7,1% Wassergehalt verlor durch die Wäsche 11,5%. Sie war mit Chlorzink, Magnesiumsulfat und unl. Mineralstoffen appretiert. Ein Flanell mit 5,2% W. verlor beim Waschen 11,7% und war mit Natriumsulfit appretiert. Oxford-Shirting enthielt 21,2% W. und verlor beim Waschen 37,5%. Als Appretur hatten Chlormagnesium und Magnesiumsulfat gedient. Moleskin, ein Stoff für Arbeiterhosen, verlor durch die erste Wäsche 44,3%. Manche Seidenstoffe waren mit Glycerin behandelt, damit die als Beschwerung verwendeten Mineralsubstanzen haften blieben u. sich nicht pulverig ablösten. Diese Mifsbräuche werden auf das schärfste getadelt. (Rev. intern. falsific. **12**. 185—86. November—Dezember 1899.) WOY.

O. **Herting**, *Beitrag zur Untersuchung des bei der Ammoniakdarstellung abgetriebenen Wassers und des Gaswassers aus Zwickauer Kohle.* Bei der Unters. des sog. Abwassers nach dem Verf. von LUBBERGER (J. f. Gasbel. **42**. 1; C. **99**. I. 375) gelang es dem Vf. nicht, eine Säurezahl für den Kalk, der in 50 ccm Abwasser l. ist, festzustellen. Er benutzte daher vorläufig die Destillationsmethode, wie sie von LUNGE (Industr. d. Steinkohlenteers 1888, S. 500) beschrieben ist, fand aber, dafs eine Destillationsdauer von 30 Minuten ausreicht. Ferner wurde an dem App. das Trichterrohr mit Quetschhahn fortgelassen und das Kugelrohr durch einen sog. Tropfenfänger ersetzt. Vf. giebt weiter an, dafs sich eine empirische Unters. des Abwassers mit Hilfe des Geruchssinnes und eines Stückchens Curcumapapier ausführen läfst. — Auch bei der Bestimmung des NH_3-Gehaltes im Gasw. war die LUBBERGER'sche technische Methode nicht anwendbar, wenn es sich um die wss. Destillationsprodd. aus Zwickauer Kohle handelte, da der Gehalt an festgebundenem Ammon (fast ausschliefslich NH_4Cl) hier sehr hoch und recht schwankend ist. Vf. giebt einige Anhaltspunkte für die Beurteilung eines solchen Gasw. bei Benutzung einer BAUMÉ-Spindel.

Zur Bestimmung des Chlorgehalts werden 10 ccm des Gasw. auf 250 ccm verd., 50 ccm hiervon abgemessen, diese mit HNO_3 angesäuert, zum Sieden erhitzt, um Schwefelammon und Ammoncarbonat zu zers., und mit überschüssigem $AgNO_3$ gefällt. Das AgCl wird mit w. W. gewaschen, auf dem Filter durch NH_3 gel., im Filtrat durch HNO_3 wieder gefällt und gewichtsanalytisch bestimmt. Ein Titrieren des Cl ist unmöglich, da der Indikator, das Kaliumchromat, hier nicht reagiert. Die DYSON'sche Methode (LUNGE l. c.) liefert zu niedrige Resultate. (J. f. Gasbel. **43**. 8—9. 1/1. Cainsdorf i/S.) DÜSTERBEHN.

Bibliographie.

Bouty, E., Progrès de l'Electricité. (Oscillations Hertziennes, rayons cathodiques, rayons X.) Paris 1899. 8. av. 2 planches et 45 figures. Mark 3.

Charabot, Les Parfums artificiels. Paris 1899. 8. 300 pg. av. 25 figures. cart. Mark 4,50.

Collins, H. F., Metallurgy of Lead and Silver. Edited by W. C. ROBERTS-AUSTEN. (2 parts.) Part I: Lead. London 1899. 8. 384 pg. with illustrations. cloth. Mark 16,50.

Cousin, H., Le Pyrrol et ses dérivés. Lons-le-Saulnier 1899. gr. in-8. IV et 39 pg.

Dana, J. D., The System of Mineralogy. Descriptive Mineralogy. 6. edition, entirely rewritten and much enlarged, by E. S. DANA. With appendix. New-York 1899. roy. 8. 43 and 1134 pg. with over 1400 figures. bound in half calf. Mark 54.

Dominique, E. L. J., Nouvelle méthode d'analyse rapide des Eaux potables. Application à l'essai des eaux d'Emmerin. Lille 1897. gr. in-8. 42 pg.

Duhem, P., La Tension de dissociation avant H. SAINTE-CLAIRE DEVILE. Les travaux de G. AIMÉ. Paris 1899. 8. Mark 1,80.

— Usines et Laboratoires. Paris 1899. 8. Mark 1.

Duplais, P., Traité de la fabrication des Liqueurs et de la destillation des Alcools. 7. édition, entièrement refondue par M. ARPIN et E. PORTIER. 2 volumes. Paris 1900. 8. 621 et 606 pg. av. 137 figures. Mark 16.

Favrel, G., Aldéhydes et produits aldéhydiques, employés en pharmacie. Bordeaux 1899. gr. in-8. 80 pg.

Gérard, E., Leçons sur l'Electricité professées à l'institut électrotechnique Montefiore. 6. édition, complètement refondue. Volume II. Paris 1900. gr. in-8. av. 387 figures. Mark 10,50.

L'ouvrage complet, 2 volumes, av. 775 figures. Mark 21.

Glinzer, E., Kurzgefafstes Lehrbuch der Baustoffkunde, nebst einem Abrifs der Chemie. 2. Auflage. Dresden 1899. gr. 8. X u. 204 SS. Mark 4.

Hérail, J., Traité de Pharmacologie et de Matière médicale. Partie I. Paris 1899. gr. in-8. av. figures.

Prix de souscription pour l'ouvrage complet, 500 pg. av. 400 figures. Mark 11.

Koninck, L. L. de, Lehrbuch der qualitativen und quantitativen Mineralanalyse. Deutsche Ausgabe, unter Mitwirkung des Verfassers bearbeitet von C. MEINEKE. (2 Bände.) Band I. Berlin 1899, gr. 8. 36 und 611 SS. mit 1 kolorierten Spektraltafel und 174 Holzschnitten. Mark 14.

Lapparent, A. de, Traité de Géologie. 4. édition, refondue et considérablement augmentée. 3 volumes. Paris 1899. gr. in-8. 1850 pg. av. cartes et figures. Mark 25.

Lebeau, P., Le Silicium et ses combinaisons artificielles. Paris 1899. gr. in-8. 150 pg.

Lefèvre, J., La liquéfaction des Gaz et ses combinaisons artificielles. Paris 1899. 8. 175 pg. 38 figures. Mark 2,20.

Löwenthal, R., Handbuch der Färberei. 2., vermehrte Auflage. Band I. Berlin 1899.

Preis des vollständigen Werkes (2 Bde.) Mark 30.

Mc Millan, W. G., Treatise on Electro-Metallurgy. Application of Electrolysis to plating, depositing, smelting, refining of Metals. 2. edition, enlarged. London 1899. 8. 400 pg. with illustrations. cloth. Mark 10,80.

Mourlot, A., Constantes physiques utilisées pour la détermination des Poids moléculaires. Paris 1899. gr. in-8. 87 pg. av. figures.

Pozzi-Escott, E., Analyse chimique qualitative. Paris 1899. 8. 180 pg. av. 6 figures. Mark 2,20.

Réguis, J. M. F., La Matière médicale populaire au 19. siècle. Montpellier 1897. 4. 106 pg.

Rindell, A., Untersuchungen über die Löslichkeit einiger Kalkphosphate. Helsingfors 1899. gr. 8. V u. 141 pg. Mark 2.

Roscoe, H., and Harden, A., Inorganic Chemistry for advanced Students. London 1899. 8. 440 pg. with 54 illustrations. cloth. Mark 4,80.

Smith, A., Laboratory Outline of general Chemistry. Chicago 1899. 8. XII and 90 pg. with 14 figures. interleaved. cloth. Mark 4.

Sorel, E., Distillation et rectification industrielles. Paris 1889. 8. 411 pg. av. 46 figures. cart. Mark 10.

Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genufsmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich. Ein

Entwurf, festgestellt nach den Beschlüssen der auf Anregung des Kais. Gesundheitsamtes einberufenen Kommission Deutscher Nahrungsmittelchemiker. Heft II. Berlin 1899. gr. 8. XII u. 184 SS. Mark 5.
Heft I. 1897. 121 SS. Mark 3.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Organische Verbindungen, verschiedene. **C. F. Böhringer & Söhne**, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung methylierter Harnsäuren.* Aus der Reihe der isomeren Monomethyl- u. Dimethylharnsäuren konnten bis jetzt durch direkte Methylierung der Harns. nur die folgenden Verbb. erhalten werden:

1. Die α-Monomethylharns., der neueren Unterss. zufolge die Formel einer (3)-Methylharns. zukommt, dargestellt von Hill & Mabery (Amer. chem. Journ. **2**. 305 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 370) u. E. Fischer (DRP. 91811 nebst Zusätzen C. **97**. II. 158); vgl. ferner E. Fischer u. Clemm, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3090, und E. Fischer und F. Ach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1981.

2. Die (9)-Methylharnsäure (E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1777 und **30**. 2225).

3. Die (3,9)-Dimethylharnsäure (Hill & Mabery l. c., E. Fischer, DRP. 91811 nebst Zusätzen).

4. Die (7,9)-Dimethylharnsäure (Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1780). Nach vorliegender Erfindung ist es möglich, auch die (7)-Methylharns. und die (3,7)-Dimethylharnsäure, die bisher nur auf Umwegen erhalten werden konnten, auf direktem Wege aus der Harnsäure zu gewinnen, und zwar durch Reduktion der Oxymethylenverbb. der Harnsäurereihe, deren Darst. in dem DRP. 102158 (C. **99**. I. 1262) beschrieben ist.

Während die gewöhnlichen Alkylierungsmittel auch unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen nie zuerst auf das Stickstoffatom (7) einwirken, findet die in oben erwähntem Patent beschriebene Anlagerung von Formaldehyd an Harnsäure in (7)-Stellung statt, so daſs man durch Reduktion der *(7)-Oxymethylenharnsäure* glatt zur *(7)-Methylharnsäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2492) gelangt.

Analog entsteht aus Formaldehyd u. (3)-Methylharnsäure, die (7)-Oxymethyleen-(3)-methylharnsäure, deren Reduktion *(3,7)-Dimethylharnsäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2482) liefert, und schlieſslich konnte auch die *(7)-Oxymethylen-(1,3)-dimethylharnsäure zu (1,3,7)-Trimethylharnsäure (Hydroxycaffeïn)* reduziert werden. Die Reaktion scheint auſserdem noch allgemeinerer Anwendung fähig zu sein. Am besten erfolgt die Reduktion der Oxymethylharnsäuren in saurer Lsg., z. B. mit Zinn und Salzsäure; sie vollzieht sich im Sinne des folgenden Schemas:

$$R:N.CH_2OH + H_2 = R:N.CH_3 + H_2O.$$

(Patentbl. **20**. 873. DRP. 105345 17/11. 97.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. R., *Verfahren zur Darstellung von Triacetylpyrogallol.* Triacetylpyrogallol erhält man durch Erhitzen von Pyrogallol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Man hat einen Reaktionsverlauf ohne B. von Nebenprodukten (Gallacetophenon u. roter Farbstoff, wie solche bei der bisherigen Darst. aus Pyrogallol und Acetylchlorid infolge des Auftretens der Salzsäure entstehen), welcher zu einem schneeweiſsen Präparat F. 165° in quantitativer Ausbeute führt. Der Körper wird in der Dermatologie als Heilmittel verwendet. (Patentbl. **20**. 850. DRP. 105240. 17/2. 98.)

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von Glykokollphenolestern.* Man läſst auf Chloressigsäureester der Phenole sekundäre Amine der aliphatischen Reihe einwirken. Ausgeführt wurde das Verf. unter Zuhilfenahme der Chloressigsäureester des Phenols, des o-, m-, p-Kresols, des Guajakols und Kreosols. Die erhaltenen Endprodukte sind als basische Verbb. befähigt, Salze zu bilden u. in solcher Form wasserl.; sie sind geruchlos, ungiftig und stark antiseptisch wirkend.

Zu einer Lösung von 50 Tln. Guajakol und 230 Tln. Monochloressigsäure in 100 Tln. Pyridin giebt man unter Eiskühlung 65 Tle. $POCl_3$ und erwärmt die Flüssigkeit ca. 2 Stunden auf dem Wasserbad. Man erhält so den *Chloracetylester des Guajakols* in langen weifsen Nadeln, F. 58—60° (die abweichenden Angaben in Beilstein's Handbuch d. organ. Chemie III. Aufl. II. 910 sind falsch), den man isoliert u. mit sekundären Aminen zu den entsprechenden Glykokollestern umsetzt. Dargestellt wurden folgende Glykokollderivate:

Diäthylglykokollguajakol aus Diäthylamin u. Chloracetylguajakol, wobei die Reaktion durch Eiskühlung gemäfsigt wird. Hierbei löst sich das Chloracetylguajakol allmählich auf, u. nach ca. 2 Stunden wird die M., welche inzwischen gallertartig erstarrt ist, mit verdünnter Soda versetzt und mit Ä. extrahiert. Der Ätherextrakt, den man zur Entfernung regenerierten Guajakols zuvor mit Natronlauge durchschüttelt, hinterläfst beim Verdunsten das Diäthylglykokollguajakol als dickes basisches Öl. Es kann durch das bromwasserstoffsaure Salz gereinigt werden und krystallisiert aus W. oder aus alkoholischer Lsg. auf Zusatz von Ä. in weifsen Nadeln, F. 208°. Das Chlorhydrat bildet Prismen, F. 184°. Beim Erwärmen mit Alkalien wird das Glykokollguajakol gespalten in Guajakol und alkylierte Amidoessigsäure. Ferner das *Diisobutylglykokollguajakol* aus Chloracetylguajakol, in Bzl. gelöst, und Diisobutylamin; man erwärmt etwa 2 Stunden unter Rückflufs auf dem Wasserbade, dabei scheidet sich HCl-Diisobutylamin ab, welches man nach dem Erkalten der Fl. abfiltriert; destilliert man dann das Bzl. ab, so hinterbleibt ein Öl, welches noch geringe Mengen von Krystallen enthält. Man behandelt dasselbe mit verdünnter Salzs., filtriert vom Ungelösten ab und versetzt das Filtrat mit Soda, wobei das Diisobutylglykokollguajakol als Öl ausfällt, welches durch Extraktion mit Ä. isoliert wird und mit verdünnter Jodwasserstoffs. zum jodwasserstoffsauren Salz erstarrt, das aus alkoholischer Lsg. auf Zusatz von Ä. in glänzenden Blättchen krystallisiert, die bei 145° schmelzen.

Diäthylglykokollkreosol. Chloracetylkreosol erhält man als dickes Öl, wenn man, wie oben an Stelle von Guajakol Kreosol mit Chloracetylchlorid zur Umsetzung bringt. Giebt man unter Kühlung zum *Chloracetylkreosol* Diäthylamin, so entsteht das *Diäthylglykokollkreosol*, welches isoliert als basisches Öl erhalten wird. Das Chlorhydrat der Verbindung bildet Prismen, F. 176°; das Jodhydrat Nadeln, F. 166—168°. Weitere Beispiele: *Diäthylglykokollphenol* (aus Chloracetylphenol), ein dickes Öl, dessen Chlorhydrat, F. 165°, u. Bromhydrat, F. 189°, glänzende Blättchen bildet. — *Diäthylglykokoll-o-kresol* (aus Chloracetyl-o-kresol, Kp. 147° in vakuo), ein dickes Öl; Bromhydrat, F. 164°, dünne Prismen bildend. — *Diäthylglykokoll-m-kresol* (aus Chloracetyl-m-kresol, Kp. 170° in vakuo) ein dickes Öl; Chlorhydrat, F. 173°, und Bromhydrat, F. 203°, in Blättchen krystallisierend. — *Diäthylglykokoll-p-kresol* (aus Chloracetyl-p-kresol, F. 29—30°), ein dickes Öl; sein Pikrat bildet gelbe Nadeln, F. 129°.

Der Entstehungsweise nach kommt den neuen Verbb. die allgemeine Konstitution:

$$\text{Alphyl-o-COCH}_2\text{-n (Alkyl)}_2$$

zu und sind als Glykokollphenolester zu bezeichnen. Als Ester zerfallen sie unter der Einw. von Säuren oder Alkalien leicht in das zu Grunde liegende Phenol und Glykokolle. Durch diese Eigenschaft unterscheiden sie sich charakteristisch von denjenigen Verbb., die nach dem Verf. des Patentes 71312 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. R. 54 und C. **94**. I. 62) aus Halogenacetophenonderivaten durch Umsetzung mit Aminen erhältlich sind. (Patentbl. **20**. 874. DRP. 105346. 16/8. 98.)

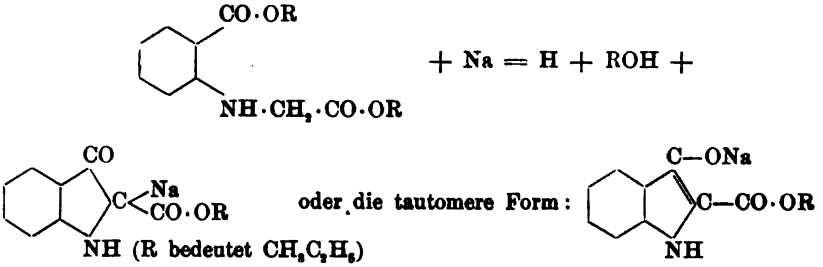
Guido Graf Henckel Donnersmarck, Neudeck in Schl., *Verfahren zur Herstellung von Cellulosetetracetat.* Bei der Herstellung gröfserer Mengen von Cellulosetetracetat durch Erhitzen einer molekularen Mischung von Cellulose und Magnesium- oder Zinkacetat mit 2 Molekülen Acetylchlorid eventuell unter Zusatz von Essigsäureanhydrid gemäfs den Patenten 85329 u. 86368 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 321 u. 461; C. **96**. I. 405. 1119 u. II. 567) kann der Reaktionsverlauf nicht durch die aus Patent 85329 bekannte Verwendung von Chlf. und Äthylnitrat als Lösungsmittel geregelt werden. Diese Regelung der Reaktion läfst sich aber durch Verwendung anderer Lösungsmittel, nämlich durch Zusatz von Nitrobzl. oder seinen Homologen (o-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol, o-Nitroäthylbzl., p-Nitroäthylbzl., die Nitroxylole u. Nitro-

cumol aus Isopropylbzl.) unter Einhaltung einer bestimmten Arbeitsweise erreichen. Zuerst läfst man in der nicht verdünnten Acetylierungsmischung die Reaktion eintreten u. setzt dann erst die erwähnten Lösungsmittel zu, u. zwar zuerst sehr wenig u. je nach dem Fortgange der Reaktion in gröfserer Menge derart, dafs der letzte und gröfste Anteil ungefähr dann zugesetzt wird, wenn die reagierende Mischung die höchste Temperatur erreicht hat.

Abgesehen von dem Vorteil, gröfsere Mengen Cellulosetetracetat in einer Operation herstellen zu können, wodurch die Gewinnung des Cellulosetetracetats fabrikmäfsig möglich wird, bietet die Anwendung der Lösungsmittel, wie Nitrobzl. und Homologe desselben, in der geschilderten Weise den Vorteil, dafs das gewonnene Cellulosetetracetat, welches sich durch Eingiefsen des Reaktionsproduktes in A. ausscheidet, feine, gut filtrierbare u. zu trockende Flocken bildet, die nach dem Trocknen ein aufserordentlich helles und weiches Produkt darstellen, das sich schnell in den Lösungsmitteln für Cellulosetetracetat löst. Bei Anwendung von Chloroform oder Äthylacetat erhält man dagegen das Cellulosetetracetat in Form eines Schlammes, der nach dem Trocknen nur schwer und langsam l. ist. Bei Verwendung von Nitrobenzol und seinen Homologen ist die Wiedergewinnung der benutzten Lösungsmittel aufserdem leichter wie bei Verwendung von Chloroform und Äthylacetat, so dafs das Verfahren infolge dessen billiger u. besser auszuführen ist. (Patentbl. **20**. 874. DRP. 105347. 26/8. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Indoxylcarbonsäureestern.* Man läfst metallisches Natrium oder Natriumalkoholat auf den zweckmäfsig in Bzl. gelösten neutralen *Phenylglycin-o-carbonsäureester* analog der Darst. des Benzoylessigesters aus Benzoësäureester und Essigester einwirken, um zu den Indoxylcarbonsäureestern zu gelangen.

Hierbei erfolgt die Ringschliefsung nach folgender Gleichung:



Die Indoxylcarbonsäureester dienen zur Darstellung von Indigo nach bekannten Methoden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1744). (Patentbl. **20**. 916. DRP. 105495. 24/12. 97.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen aromatischer Aldehyde mit Proteïnsubstanzen.* Eiweifskörper, wie Albumin, Pepton, Albumosen, Caseïn etc., bilden mit aromatischen Aldehyden Kondensationsprodukte, wenn man die Komponenten genügend lange auf einander einwirken läfst oder die Reaktion in der Wärme vollzieht. Aus Eieralbuminlsg. und einem aromatischen Aldehyd wird durch anhaltendes Rühren eine flockige Emulsion erhalten, die nach einiger Zeit zu einem dickflüssigen Brei erstarrt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad tritt Koagulation ein, und das Produkt läfst sich von der wss. Flüssigkeit leicht trennen, auswaschen u. trocknen. Zur Darst. der Kondensationsprodukte können die Eiweifskörper auch z. B. mit A. angefeuchtet mit dem betreffenden Aldehyd im Autoklaven erhitzt werden. Die Aldehydproteïnverbb. sollen als Antiseptica Verwendung finden. Dargestellt werden die Produkte aus Eieralbumin und Salicylaldehyd, aus Caseïn und Salicylaldehyd und aus *Somatose* und Benzaldehyd. (Patentbl. **20**. 916. DRP. 105499. 2/8. 98.)

Schlufs der Redaktion: den 8. Jan. 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 5. 31. Januar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. E. Verschaffelt, *Die Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz bei Gemengen von Wasserstoff und Kohlensäure.* Auf Grund der van der Waals'schen Theorie werden Annäherungsformeln aufgestellt, durch die sich die Abweichungen eines Gemenges der beiden Gase von dem Boyle'schen Gesetz berechnen lassen aus den Abweichungen, die die einzelnen Gase zeigen. Die aus den Formeln berechneten Werte der Volume bei gegebenem Druck sind mit den vom Vf. beobachteten in guter Übereinstimmung. (Z. physik. Ch. 31. 97—102. Jubelband 22/12. 1899.) Bodländer.

V. Rothmund, *Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht.* Die Dissociationsspannung eines Oxyds beim Zerfall in Metall und Sauerstoff läfst sich berechnen aus der elektrolytischen Lösungsspannung des Metalls, des Sauerstoffs u. der Ionenkonzentration in der gesättigten Lsg. des Oxyds. Für Quecksilberoxyd ergiebt sich aus den Messungen des Vf.'s der Dissociationsdruck bei gewöhnlicher Temperatur $= 10^{-19,96}$ Atmosphären. Quecksilber müfste sich also bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oxydieren. Ein Anschlufs an die zwischen 440 und 620° von Pélabon gemessenen Dissociationsdrucke des Quecksilberoxyds liefs sich nicht konstatieren. Es müfste sich auch die Dissociationsspannung eines Gases, z. B. von Jodwasserstoff aus den Lösungstensionen von Jod und Wasserstoff, aus der Löslichkeit des Gases in W. und aus der elektrolytischen Dissociation des Jodwasserstoffs berechnen lassen. Der Versuch scheitert an der Unmöglichkeit, bisher eine Konstante für die Dissociation starker Elektrolyte zu berechnen. (Z. physik. Ch. 31. 69—78. Jubelband 22/12. 1899.) Bodländer.

W. H. Perkin, *Über das Refraktions- und magnetische Rotationsvermögen einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe und über das Refraktionsvermögen von Mischungen.* Im ersten Teil der Arbeit wird das magnetische Drehungsvermögen einiger aromatischer KW-stoffe mit dem Refraktionsvermögen verglichen, um festzustellen, ob diese Eigenschaften Analogie zeigen. Die meisten angewandten KW-stoffe waren von gröfster Reinheit. Bei dieser Gelegenheit wird die Darst. u. Eigenschaften des *Isobutylbenzols* mitgeteilt, das noch nicht bekannt war. Das Refraktionsvermögen dieser Verbb. zeigt, dafs der Ersatz eines Wasserstoffatoms im Kern durch Methyl einen beträchtlich höheren Wert liefert, als wenn der Ersatz aufserhalb des Kernes stattfindet. Letzterer Ersatz (z. B. Übergang von Toluol zu Äthylbenzol) giebt Werte, die etwas höher sind, als die berechneten, aber diese Werte stimmen um so besser überein, je mehr die Entfernung vom Kern wächst. Bei der magnetischen Rotation wurde das Gegenteil gefunden, indem der Wechsel der Zus. um CH_2 ein geringeres Anwachsen der Rotation bewirkt, wenn der Ersatz im Kern stattfindet, als wenn aufserhalb desselben.

Der zweite Teil handelt von dem Refraktionsvermögen von Mischungen. Es ist bekannt, dafs die magnetischen Rotationen von Mischungen gewöhnlich kleiner sind, als sich aus den Molekularrotationen der Konstituenten berechnet, wenn deren spezifische Rotationen sehr verschieden sind. Es war daher von Interesse, zu bestimmen, ob ein ähnlicher Unterschied für die Refraktionen existiert. Es wurde gefunden,

dafs, wenn die beiden Konstituenten sehr verschiedene Refraktionsindizes haben, die spezifische oder molekulare Rotation beträchtlich niedriger ist, als sich berechnet, dafs aber, wenn die Indizes nahezu dieselben sind, die berechneten und beobachteten Werte gut übereinstimmen. Dies wird sowohl für ein Gemisch von aliphatischen, als von aromatischen Verbb. gezeigt. Die Unterschiede waren am schärfsten ausgeprägt bei Gemischen aliphatischer Verbb. von sehr verschiedenen Indizes, weniger bei Gemischen einer aliphatischen und einer aromatischen Verb. Vf. teilt noch eine neue Einrichtung zur Ablesung der Spektrometerskala mit. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 237—38. 30/12. 1899.) Posner.

W. P. Jorissen und **L. Th. Reicher**, *Über den Einflufs von Katalysatoren bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen.* Im diffusen Licht wird die Oxydation von Oxalsäurelsgg. aufser durch Schwefels. und Bors. durch Salze von Mangan, Chrom, zweiwertigem Eisen, Erbium u. Thorium beschleunigt. Kalium-, Magnesium- u. Yttriumsalze sind wirkungslos. Mangan- u. Chromsalze wirken etwa gleich stark, Ferrosalze doppelt so stark als diese. Auch Natriumfluorid übt einen die Oxydation beschleunigenden Einflufs. Eine die Oxydation im Sonnenlicht beschleunigende Wirkung wurde konstatiert bei dem Oxalat, Sulfat, Acetat u. Butyrat des Mangans, dagegen nur in sehr geringem Umfange beim Benzoat. Manganoxalat wird weit weniger oxydiert als freie Oxals., so dafs also die B. des Manganoxalats nicht die Ursache der beschleunigenden Wirkung der Mangansalze sein kann. Im allgemeinen nimmt im diffusen Lichte die Oxydationsgeschwindigkeit mit der Menge des Katalysators zu, während im direkten Sonnenlichte zwar die Oxydation bei Ggw. eines Katalysators gröfser ist als bei seiner Abwesenheit, die Menge des Katalysators aber ohne Einflufs zu sein scheint. Auch im Dunkeln wirkt bei 50 und 55° Mangansulfat beschleunigend auf die Oxydation, und zwar um so mehr, je mehr zugegen ist; die Oxydation erfolgt bei höherer Temperatur schneller als in der Kälte. (Z. physik. Ch. **31**. 142—63. Jubelband 31/12. 1899. Rotterdam u. Amsterdam.) Bodländer.

Ernst Cohen, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen. Anwendung auf das Studium der Daniell'schen Kette.* Bei dem Umwandlungspunkte zweier Hydrate oder eines Hydrats und seines Anhydrids mufs deren Löslichkeit und damit auch die Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. gleich werden. Es läfst sich somit auch die Bestimmung der Leitfähigkeitskurven der bei gleichen Temperaturen mit beiden Hydraten oder Modifikationen gesättigten Lsgg. zur Ermittelung des Umwandlungspunktes benutzen. Das hat der Vf. bei dem Hepta- und Hexahydrat des Zinksulfats mit einem dafür geeigneten App. durchgeführt und in angenäherter Übereinstimmung mit anderen Methoden den Wert 39,0° erhalten. Mit demselben App. wurde auch geprüft, ob die Löslichkeitskurve des Kupfervitriols den von Etard angegebenen bei 56° liegenden Knick zeigt. In der That konnte dieser auch durch die Leitfähigkeiten der gesättigten Lsgg. konstatiert werden. Dieser Knick und der vom Vf. bestimmte Gang der Leitfähigkeiten einer 5%igen Zinksulfatlsg. erklären den von Carhart beobachteten Gang der Kurve des inneren Widerstandes des Daniellelementes. (Z. physik. Ch. **31**. 164—75. Jubelband 31/12. 1899. Amsterdam.) Bodländer.

Wilder D. Bancroft, *Das Verdünnungsgesetz.* Als empirische Formel für die Dissociation starker und schwacher Elektrolyte stellt der Vf. die Formel auf:

$$K = \frac{C_i^n}{C_s}.$$

n ist für schwache Elektrolyte = 2, für starke ist *n* von Salz zu Salz veränderlich, aber innerhalb verschiedener Konzentrationen desselben Salzes angenähert konstant. Es ergiebt sich für:

	KCl	NaCl	LiCl	NH_4Cl	KJ	KNO_3	$NaNO_3$	$AgNO_3$	HCl	KOH
n	1,36	1,48	1,45	1,48	1,38	1,47	1,40	1,55	1,4	1,4.

Die Abweichungen der starken Elektrolyte von der theoretischen OSTWALD'schen Formel führt der Vf. im Anschluſs an JAHN darauf zurück, daſs die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen mit der Konzentration variiere. Hervorgehoben wird, daſs die Dampfdruckbeobachtungen von TAMMANN in vielen Fällen bei zunehmender Konzentration eine Zunahme des Dissociationsgrades ergeben. (Z. physik. Ch. **31**. 188 bis 196. Jubelband 31/12. 1899. Cornell University.) BODLÄNDER.

Svante Arrhenius, *Über die Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz.* Es wurde der Einfluſs von Neutralsalzen auf die Inversion von Rohrzucker durch Essigs. untersucht. Die Konzentration des Salzes überstieg nie 0,125 Normal. Immer ergab sich eine Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit durch den Salzzusatz. Die verschiedenen Salze zeigen nahe denselben Einfluſs bei gleicher Konzentration. Die Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit durch den Salzzusatz wird bedingt durch den Einfluſs des Salzes auf den sich zersetzenden Körper und durch die B. von neuen Elektrolyten durch doppelten Umsatz zwischen dem Salz und der schwachen S., sowie durch den direkten Einfluſs des Salzes auf die Dissociation der schwachen S. Um die Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration durch den doppelten Umsatz zu berechnen, muſs bekannt sein, inwieweit zwei Elektrolyte beim Vermischen ihrer Lsgg. ihren Dissociationsgrad ändern. Es läſst sich die Änderung der Leitfähigkeit beim Vermischen der Lsgg. weit besser nach der Regel des Vf.'s berechnen, daſs der Dissociationsgrad nur von der Totalanzahl Ionen im Liter abhängig ist, als nach der Regel von NOYES, die auf der Annahme der Geltung des Verdünnungsgesetzes beruht. Es wurde ferner die Neutralsalzwirkung bestimmt durch Unters. des Einflusses von Chlorkalium auf die Inversion durch Salzs. Nach der Regel des Vf.'s lieſs sich auch die Verstärkung der Essigs. berechnen, die dadurch zu Stande kommt, daſs durch Zusatz von Chlornatrium oder einem ähnlichen Salze mehr Acetationen unter B. von undissociiertem Natriumacetat weggefangen werden, als Wasserstoffionen durch die Chlorionen.

Nach Berücksichtigung der eigentlichen Neutralsalzwirkung u. der Verstärkung der Essigs. durch den Umsatz bleibt immer noch eine ziemlich beträchtliche Vermehrung der invertierenden Kraft der Essigs. durch den Salzzusatz bestehen. Diese muſs zurückgeführt werden auf eine Vermehrung der Dissociation der Essigs. infolge der Ggw. der Ionen des Neutralsalzes, ganz abgesehen von der gegenseitigen Rk. der Ionen. Für die Essigs. u. die übrigen schwachen SS. gilt das Verdünnungsgesetz:

$$C_a^2 = K \cdot C_r.$$

Für die starken Elektrolyte läſst sich die VAN'T HOFF'sche empirische Verdünnungsformel auf den Ausdruck bringen:

$$C_a^2 = K(C_a)^{\alpha} C_r.$$

α hat für starke Elektrolyte meist den Wert von ca. 0,5. Es wird also die Dissociationskonstante ersetzt durch einen Ausdruck, dessen einer Faktor eine Potenz der Konzentration der Ionen ist. Die Höhe der Potenz variiert etwas mit der Natur der Ionen. Setzt man zu einem Elektrolyten einen zweiten, so wird die wahre Dissociationskonstante multipliziert mit einer Potenz der Konzentration der Ionen des einen und einer anderen Potenz der Ionen des zweiten Elektrolyten. Die Vermehrung der Dissociationskonstante der Essigs. durch Zusatz von Chlorkalium läſst sich durch eine Gleichung ausdrücken, die formell übereinstimmt mit der Gleichung, die die Vermehrung der Dissociationskonstante von Chlorkalium durch einen weiteren Zusatz von Chlorkalium ausdrückt. Nur ist die Potenz, in welche die Ionenkon-

zentration der Essigs. erhoben werden mufs, eine andere, und zwar kleinere als die Potenz der Salzionenkonzentration. Die Potenz ist um so höher, je stärker der Elektrolyt ist. Das reine Verdünnungsgesetz von OSTWALD gilt wahrscheinlich streng für keinen Körper, nur sind die Abweichungen bei den schwachen Elektrolyten sehr klein; sie werden aber durch den Zusatz eines starken Elektrolyten vergröfsert.

Es ergiebt sich hieraus, dafs es prinzipiell falsch ist, bei der Leitfähigkeitsbestimmung die gröfstenteils von der Kohlens. bewirkte Leitfähigkeit des W. einfach in Abzug zu bringen. Es wird durch den zugesetzten Elektrolyten auch die Dissociation der Kohlens. vergröfsert. Könnte man diesen Einflufs in Betracht ziehen, so würde sich dadurch ein etwas besserer Anschlufs der Leitfähigkeitswerte an das Verdünnungsgesetz ergeben.

Nach den Unterss. von NOYES u. ABBOT über die Löslichkeitserniedrigung von Salzen auf Zusatz eines gleichionigen Salzes sollte bei Ggw. eines Bodenkörpers auch für die Dissociation starker Elektrolyte das Massenwirkungsgesetz gelten. Da dieses Gesetz bei Abwesenheit des Bodenkörpers nicht gilt, ist seine Geltung auch in diesem Falle unwahrscheinlich. Es kommt hinzu, dafs bei gewissen Zusätzen von Chlorkalium die Gesamtkonzentration des Chlorthalliums in der damit gesättigten Lsg. kleiner ist, als die Konzentration des undissociierten Chlorthalliums in der rein wss. Lsg. Das kann nur so gedeutet werden, dafs die Löslichkeit des undissociierten Anteils durch die Zusätze erniedrigt wird. Auf Grund der Annahme, dafs die Dissociation nur von der Gesamtkonzentration der Ionen abhängt, berechnet der Vf. für die Silbersalze der Fettsäuren die Erniedrigung der Löslichkeiten der undissociierten Moleküle durch Zusatz der Natriumsalze. Die Erniedrigung erfolgt analog der Erniedrigung durch Methyl- oder Äthylalkohol und Glycerin. (Z. physik. Chem. **31** 197—229. Jubelband 22/12. 1899. Stockholm.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

A. van Bijlert, *Über die Wirkung von sehr verdünnter Salpetersäure.* Es wird vom Vf. die oxydierende Wirkung der Salpeters. unterschieden von der Reduktionswirkung des bei Ggw. von Metallen aus der S. entbundenen Wasserstoffs. Die undissociierten Moleküle HNO_3 wirken auf Metalle oxydierend, und das Metalloxyd bildet dann mit der S. ein Salz. In verd. Salpeters. kommt die oxydierende Wirkung nicht zur Geltung, weil die S. fast vollkommen dissociiert ist. Hier wird durch Metalle von grofser Oxydationswärme Wasserstoff verdrängt, so dafs nur dessen Reduktionswirkung zur Geltung kommt. Diese besteht bei der Einw. von Zink in der B. von Ammoniak. Verss. über das Verhältnis des bei gewöhnlicher Temperatur durch $^1/_{10}$-normale Salpeters. gelösten Zinks zum entstandenen Ammoniak ergaben nahe konstant das Verhältnis: 1 : 34, während nach der Formel:

$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

das Verhältnis 1 : 15 bis 1 : 16 sein müfste. Der Unterschied wird auf die Entstehung von Zwischenprodd. der Reduktion, insbesondere von salpetriger S. zurückgeführt. Hydroxylamin war nicht entstanden. (Z. physik. Ch. **31**. 103—13. Jubelband 31/12. 1899. Buitenzorg, Java.) BODLÄNDER.

Tadeusz Estreicher, *Die Löslichkeitsverhältnisse von Argon und Helium im Wasser.* Der Apparat beruhte auf dem von OSTWALD angegebenen Prinzip, zeigte aber mehrere Abänderungen; er wird eingehend beschrieben und gezeichnet. 1 Vol. W. absorbiert bei 760 mm Gasdruck die folgenden Mengen der beiden Gase:

	0	5	10	20	30	40	50°
Argon	0,05780	0,05080	0,04525	0,03790	0,03256	0,02865	0,02567
Helium	0,01500	0,01460	0,01442	0,01386	0,01382	0,01387	0,01404

Die Löslichkeit des Heliums scheint demnach doppelt so grofs zu sein, als von Ramsay angenommen wurde. Die Ursache des Widerspruches ist noch nicht aufgeklärt. Bei etwa 25° zeigt Helium ein Minimum der Löslichkeit. (Z. physik. Ch. **31**. 176—87. Jubelband 31/12. 1899. London. Lab. von Ramsay.) Bodländer.

Berthelot, *Neue Untersuchungen über das Argon und seine Verbindungen.* (Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 66—89. Januar. — C. **99**. II. 359.) Hesse.

Berthelot, *Reaktionen des Argons und des Stickstoffs mit den Quecksilberalkylverbindungen.* (Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 89—91. Jan. — C. **99**. II. 586.) Hesse.

P. Melikoff u. **S. Lordkipanidze**, *Fluorhyperborate.* Im Gegensatz zur Überbors., welche mit Metallhyperoxyden keine salzartigen Verbb. eingeht, sind in der *Fluorhyperborsäure* H-Atome durch MeO-Reste ersetzbar. Löst man das von den Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3349; C. **1900**. I. 90) aus fluorborsaurem K und H_2O_2 bereitete Salz $K_4B_4F_4O_{11}$ in überschüssigem H_2O_2 u. fügt A. hinzu, so scheidet sich ein klebriger Nd. ab, der zu einem krystallinischen Pulver erstarrt, welches aus mkr., durchsichtigen, isotropen Kügelchen besteht. Dieses Salz besitzt die Formel $KO \cdot O \cdot B(F) \cdot O \cdot O \cdot B(F) \cdot O \cdot OK + H_2O$, ist in W. ll. und entwickelt beim Erwärmen lebhaft Sauerstoff. — Das analoge NH_4-Salz, $(NH_4)_2B_2F_2O_6 + 3H_2O$, wurde durch Lösen äquivalenter Mengen Bors. und Fluorammonium in W., Zufügen eines Überschusses von H_2O_2 und Fällen mit Ammoniak u. A. dargestellt; es ist ein krystallinisches Pulver, das von W. zers. wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3510—12. 8/1. [7/12. 1899]. Neurussische Univ. Odessa.) Stelzner.

de Forcrand, *Über das Natriumdioxydhydrat und die Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd.* Nach Vernon Harcourt (Chem. Soc. Quart. Journ. **15**. 276) entsteht beim langsamen Verdampfen der Lsgg. von Na_2O_2 ein Hydrat der Formel $Na_2O_2 + 8H_2O$. Dieses Hydrat läfst sich am besten in der Weise darstellen, dafs bei 0° 1 Tl. Na_2O_2 mit 4 Tln. W. gemischt wird, wobei sich die Temperatur langsam bis auf 40° erhöht. Die alsdann klare Lsg. wird auf 0° abgekühlt u. die ausgeschiedenen borsäureähnlichen Krystalle von der NaOH-Lsg. abgesaugt u. getrocknet. Die analysierten Krystalle zeigten einen zwischen 8,5 u. 9 Mol. schwankenden Krystallwassergehalt. Dieser höhere Gehalt rührt von geringen Mengen des nicht vollkommen zu entfernenden W. her. Aus den thermochemischen Bestimmungen, welche Vf. mit diesem Hydrat unternahm, ergiebt sich, dafs das Hydrat sehr beständig ist. Man kann dasselbe daher zur Darst. von *Wasserstoffsuperoxyd* benutzen, indem man z. B. 231 g des Hydrats in 2 Mol. konz. HCl (36,5 g = 200 ccm) auflöst. Das gel. NaCl stört in den meisten Fällen nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1246 bis 1249. [26/12.* 1899.].) Hesse.

H. M. Dawson und **P. Williams**, *Über die oberhalb 0° beständigen Hydrate des Manganchlorids.* Nach Brandes zeigt die Löslichkeit des α-Hydrates $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ bei 60° eine plötzliche Änderung. Es wurde untersucht, ob dieser Änderung der Übergang in ein anderes Hydrat entspricht. Dilatometrisch ergab sich in der That, dafs bei 57,9° ein Hydrat, $MnCl_2 \cdot 2H_2O$, entsteht. Der Umwandlungspunkt wurde tensimetrisch zu 57,85° bestimmt. Derselbe Wert ergab sich auch aus der Löslichkeitskurve und aus der Dampfspannung der gesättigten Lsg., die bei 57,85° mit der Dampfspannung des Tetrahydrats identisch wird. Auch die Änderung der Dichten der gesättigten Lsgg. mit der Temperatur ergiebt denselben Umwandlungspunkt. Das Dihydrat konnte durch Leiten von Chlorwasserstoffgas in eine alkoh.

Lsg. des Tetrahydrats bei gewöhnlicher Temperatur in Nadeln gewonnen werden. Die Farbe ist tiefer dunkelrot, als die des Tetrahydrats. Zwischen dem Dihydrat u. dem Anhydrid besteht kein Hydrat. Bei 198° geht das Dihydrat in das Anhydrid über. Die Bestimmung des Übergangspunktes erfolgte dilatometrisch. Das Dilatometer wurde unter einem Druck von 8 Atmosphären in einen besonderen App. gefüllt, wodurch die Kondensation des Wasserdampfes vermieden wurde. Das β-Hydrat, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, wurde aus übersättigten Lsgg. des α-Salzes durch Einimpfen des isomorphen Salzes, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, gewonnen. Es ist bei allen Temperaturen labil, also immer löslicher, als das α-Salz. (Z. physik. Ch. **31**. 59—68. Jubelband. 22/12. 1899. Wilmersdorf.) BODLÄNDER.

J. H. Kastle u. Mary E. Clark, *Über die Einwirkung verschiedener Lösungsmittel auf die allotropische Veränderung des Quecksilberjodids.* Der eine der Vff. (KASTLE) hat früher beobachtet, daſs die gelbe Modifikation des Merkurijodids auſser durch Sublimation auch durch Lösen der roten Verb. in sd. Amylalkohol erhalten werden kann. Dieselbe Einw. fand später KEMPER für einige hochsiedende KW-stoffe. Nun untersuchen die Vff. eine gröſsere Reihe von Lösungsmitteln von verschiedenen Kpp. Es zeigt sich, daſs die Farbe der Lsgg. mit Ausnahme von zweien (in Alkylhaloiden) stets gelb, die beim Abkühlen abgesetzten Krystalle aber ohne Ausnahme gelb sind. Bei den Halogenalkylen, welche rötliche Lsgg. geben, handelt es sich aber wahrscheinlich nicht um die rote Modifikation des Quecksilberjodids, sondern um vorübergehende doppelte Umsetzung. Der Umwandlungspunkt muſs daher viel niedriger als bisher (128°) angenommen werden, denn z. B. Bromäthyl (Kp. 38,4°) wirkt genau so gut, wie die hochsiedenden Fll. Erhitzt man Merkurijodid mit einer zur Lsg. zu geringen Menge Fl., so werden die ungelöst bleibenden Mengen auch zum Teil in die gelbe Modifikation übergeführt und die Lsg. setzt auch gelbe Krystalle ab; unter dem Einfluſs der noch vorhandenen roten Modifikation wird jedoch die ganze Menge wieder allmählich in rotes Jodid übergeführt. Das Merkurijodid scheint also, ebenso wie Phosphor, in Dampfform u. in Lsgg. nur in der gelben Modifikation vorhanden zu sein, und diese ist mit der festen gelben Modifikation entweder identisch oder polymer. (Amer. Chem. J. **22**. 473—84. Dezember [September] 1899. Lexington. State College of Kentucky.) POSNER.

P. C. Rây, *Die Reaktion zwischen Merkuronitrit und Äthyljodid.* Läſst man Merkuronitrit auf Jodäthyl einwirken, so entstehen in ungefähr gleichen Mengen *Nitroäthan* u. sein Isomeres: *Äthylnitrit.* Die Ausbeute ist jedoch etwas schlechter, als bei Anwendung von Silbernitrit, weil sich kompakte Stücke von Quecksilberjodid bilden, welche die Vollendung der Rk. hindern. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 239. 30/12. 1899.) POSNER.

P. C. Rây, *Über Merkurojodid.* Wird der Rückstand von der Rk. zwischen Merkuronitrit und Jodäthyl (s. vorstehendes Ref.) erhitzt, so sublimiert zwischen 190 und 210° Merkurojodid. Dasselbe bildet krystallinische Tafeln von citronengelber bis dunkelbrauner Farbe. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 239. 30/12. 1899.) POSNER.

Berthelot und Delépine, *Über das ammoniakalische Silbernitrat und über Argentammonium.* (Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 57—65. Jan. — C. **99**. II. 554.) HESSE.

L. A. Hallopeau, *Über einige Eigenschaften der Parawolframate.* Vorliegende Arbeit ist eine Zusammenfassung einer Reihe von Einzeluntersuchungen, welche der Vf. in den C. r. d. l'Acad. des sciences und im Bull. Soc. Chim. Paris veröffentlicht hat, und über welche im wesentlichen bereits früher (vgl. **95**. II. 211. 354; **96**. II. 531. 775; **97**. I. 222; **98**. II. 410. 856. 962. 1119; **99**. I. 16. 102. 171. 918) berichtet worden ist. Nicht mitgeteilt war bisher die folgende allgemeine Methode zur Ana-

lyse der Alkaliwolframwolframate: Die Analyse dieser Verbindungen bietet einige Schwierigkeiten. Man erreicht die Bestimmung des Wo nicht, wenn man die Substanz direkt mit Na_2CO_3 behandelt, mit W. aufnimmt und die Lsg. mit Quecksilbernitrat nach dem Ansäuern mit HNO_3 fällt. Denn das so ausgefällte Merkurowolframat entspricht nicht der Gesamtmenge des in dem Alkaliwolframwolframat enthaltenen Wo. Es bleibt bei dieser Operation Wolframdioxyd in Lsg. Die Methode von MALAGUTTI (Schmelzen des Wolframats mit S im Porzellantiegel) ist schwierig ausführbar, und man erreicht auch nach mehrmaligem Schmelzen mit S nicht die vollständige Zers. der Substanz.

Folgendes Verfahren führt in fast allen Fällen zum Ziel. In einem Porzellanschiffchen wird ein bestimmtes Gewicht P der Substanz abgewogen, diese im Sauerstoffstrom auf Rotglut erhitzt und die Gewichtsvermehrung p bestimmt. Das Oxydationsprod. wird mit schmelzendem Na_2CO_3 behandelt, die geschm. M. mit W. aufgenommen, mit HNO_3 angesäuert und die Lsg. mit Merkuronitrat gefällt. Das Merkurowolframat wird abfiltriert, gewaschen und calciniert. Der Calcinierungsrückstand stellt das Gewicht p' der im Gemische $P + p$ enthaltenen Menge Wolframsäure dar. Man kann daraus die dem Gewicht P entsprechende Menge Wolfram berechnen. Die Differenz $(P + p) - p'$ giebt dann das Gewicht der Base an. Manchmal erleidet bei diesem Verfahren die zu analysierende Substanz eine bedeutende Volumvermehrung, so z. B. bei der Oxydation des metallischen Wo. Man mufs in diesem Falle einen Platintiegel anwenden, dessen Deckel ein Loch enthält, durch welches ein Platinrohr hindurchgeht. Durch dieses Rohr wird der Sauerstoff zugeleitet.

Man kann zur Best. des Wo in den Wolframbronzen auch das SCHEELE'sche Verf. anwenden: Nach der Oxydation und dem Schmelzen mit Na_2CO_3 wird die geschmolzene M. in W. gel., die Lsg. mit überschüssiger HCl einige Zeit gekocht und dann zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit W. aufgenommen und die Wolframs. mit W., welches etwas NH_4Cl enthält, gewaschen, getrocknet und calciniert. — Bei der Analyse des Natriumwolframwolframats ist wegen des niederen F. desselben die Methode von MALAGUTTI vorzuziehen.

Wird Bariumparawolframat, $12WoO_3 \cdot 5BaO + 28H_2O$, welches durch Einw. von Barytwasser auf Ammoniumparawolframat gewonnen wird, im H-Strom bei Rotglut reduziert, so erhält man das Bariumwolframwolframat, $BaO \cdot WoO_3 + WoO_2 \cdot 3WoO_3$, amorphe, dunkelblaue Substanz.

Zum Schlufs seiner Arbeit giebt Vf. eine Zusammenstellung der von ihm erhaltenen Resultate. (Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 92—144. Januar.) HESSE.

E. Leidié, *Über wasserfreies Rhodiumsesquichlorid und Iridiumsesquichlorid.* Beim Erhitzen der Doppelchloridhydrate, $Rh_2Cl_6 \cdot 6NaCl \cdot 18H_2O$ und $Rh_2Cl_6 \cdot 2KCl \cdot 3H_2O$, im trockenen HCl-Strom verwandeln sie sich langsam bei 360°, schneller bei 440° in ein Gemenge von Alkalichlorid, welches durch Auswaschen entfernt werden kann, u. unl. wasserfreiem *Rhodiumsesquichlorid*, Rh_2Cl_6. Beim Erhitzen des Doppelchlorids, $Rh_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl \cdot 3H_2O$, finden sekundäre Rkk. statt. Erhitzt man die drei Doppelchloride nach dem Trocknen im trockenen Cl-Strom auf 440°, so findet die B. des Rhodiumsesquichlorids noch schneller statt. Das Rhodiumsesquichlorid ist ein dunkelbraunes Pulver, unl. in W. und SS., wird von einer konz. KOH-Lösung zers., l. in alkal., h. Alkalitartratlsgg., in konz. KCN-Lsgg. — *Iridiumsesquichlorid*, Ir_2Cl_6, entsteht beim Erhitzen des Doppelchlorids, $IrCl_4 \cdot 2NH_4Cl$, im trockenen Cl-Strom auf 440°, grünschwarze M., unl. in W., SS. und Alkalien. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1249—51. 26/12. 1899. Ecole norm. Supér.) HESSE.

Organische Chemie.

Samuel Smiles, *Die Einwirkung von Alkyljodiden auf die Merkurijodidsulfide der aliphatischen Reihe.* Die Alkylsulfide vereinigen sich mit Merkurijodid zu Verbb. von der allgemeinen Formel R_2SHgJ_2. Ebenso wie die anderen Additionsprodd. der Sulfide haben sie wahrscheinlich die Konstitution $\frac{R}{R}>S<\frac{HgJ}{J}$. Es wurden folgende Verbb. untersucht: *Dimethylsulfidquecksilberjodid*, $(CH_3)_2SHgJ_2$. Lange, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 75°. *Methyläthylsulfidquecksilberjodid*, $(CH_3)(C_2H_5)SHgJ_2$. Kurze Prismen aus Aceton, F. 59°. *Diäthylsulfidquecksilberjodid*, $(C_2H_5)_2SHgJ_2$. Gelbe Prismen aus Aceton, F. 52°. *Diisoamylsulfidquecksilberjodid*, $(C_5H_{11})_2SHgJ_2$. Gelbes Öl. *Dibenzylsulfidquecksilberjodid*, $(C_7H_7)_2SHgJ_2$. Hellgelbe Platten aus Aceton, F. 37—38°. Die Verbb. sind unbeständig und spalten leicht Merkurijodid ab, wenn sie der Luft ausgesetzt oder mit W. gekocht werden. Behandelt man Dimethylsulfidquecksilberjodid mit Jodmethyl, so entsteht dasselbe Prod. wie aus Trimethylsulfinjodid und Quecksilberjodid, nämlich Me_3SJHgJ_2. Dasselbe gilt für das Triäthylderivat. Die Doppelsalze aus Merkurijodid u. Sulfinjodid scheinen daher sechswertigen Schwefel zu enthalten u. die Konstitution $R_3{\equiv}S(-HgJ)(=J_2)$ zu besitzen. Vf. hoffte durch eine Unters. der Derivate mit verschiedenen Alkylgruppen Aufschlüsse über die stereochemische Natur des sechswertigen Schwefels zu erhalten, doch verliefen alle bisherigen Verss. negativ. Es werden folgende Verbb. dargestellt und untersucht: *Trimethylsulfinjodidquecksilberjodid*, $(CH_3)_3SJ_2HgJ$. Große, gelbe Prismen aus Aceton, F. 165°. *Dimethyläthylsulfinjodidquecksilberjodid*, $(CH_3)_2(C_2H_5)S\cdot J_2HgJ$. Lange, gelbe Prismen aus Aceton, F. 87°. *Methyldiäthylsulfinjodidquecksilberjodid*, $(CH_3)(C_2H_5)_2S\cdot J_2HgJ$. Hellgelbe Prismen aus Aceton, F. 67°. *Triäthylsulfinjodidquecksilberjodid*, $(C_2H_5)_3S\cdot J_2HgJ$. Hellgelbe Schuppen aus Aceton, F. 112°. Verss., *Methyläthylthetin*, $(CH_3)(C_2H_5)S<\frac{CH_2\cdot CO}{O}$ (ringförmig geschlossen), in optisch-aktive Komponenten zu zerlegen, waren erfolglos. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 240. 30/12. 1899.) Posner.

Berthelot und **Delépine**, *Untersuchungen über die Metallderivate des Acetylens.* (Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 5—56. Januar. — C. **99**. II. 583.) Hesse.

André Kling, *Biochemische Oxydation des Propylglykols.* Das bei der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 244; C. **99**. I. 532) beschriebenen Einw. des Sorbosebakteriums auf Propylglykol (Propandiol-1.2) entstehende reduzierende, beim Behandeln mit Phenylhydrazinacetat das Methylglyoxalosazon liefernde Prod. hat sich bei eingehender Unters. als das *Acetol*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$, erwiesen. Dasselbe wurde durch Dest. der Gärungsflüssigkeit gewonnen und durch Überführen in das Oxim charakterisiert.

Läßt man das Sorbosebakterium auch noch so lange Zeit auf Propylglykol einwirken, stets wird nur ungefähr die Hälfte desselben in das Acetal umgewandelt. Diese Begrenzung der Einw. könnte davon herrühren, daß das Acetal eine paralysierende Einw. auf das Bakterium ausübt, oder daß das Bakterium bei der Oxydation die eine der beiden optisch-isomeren Verbb., aus welchen das inaktive Propylglykol bestehen muß, bevorzugte. Oder beide Fälle könnten gleichzeitig eintreten. Jedenfalls müßte dann aber das nicht angegriffene Propylglykol ein optisches Drehungsvermögen zeigen. Dieses ist in der That der Fall. Extrahiert man mittels K_2CO_3 das Propylglykol aus der Gärungsflüssigkeit und fraktioniert es im Vakuum, so erhält man das optisch-aktive Propylglykol, welches ein Gemenge des racemischen und des *Rechtspropylglykols* darstellt. Das Gemenge zeigt das Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +2{,}75°$, $+3{,}30°$ und $3{,}10°$, bezogen auf 1 dm der Fl. Vf. wird versuchen,

noch höher drehende, an Rechtspropylglykol reichere Gemische zu erhalten. Jedenfalls geht aus obigen Verss. hervor, dafs das Sorbosebakterium eine Vorliebe für das Linkspropylglykol hat. Aufserdem wirkt das Acetal auf den weiteren Prozefs ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1252—54. [26/12.* 1899.] Sorbonne und Ecole de Phys. et Chim. industr.) HESSE.

C. D. Ragland, *Einige Doppelhaloide des Kadmiums mit den Methylaminen und Tetramethylammonium.* Zur Analyse der weiter unten beschriebenen Doppelsalze wurden verd. Lsgg. derselben fast zum Sieden erhitzt und unter Umrühren langsam mit einer starken Lsg. von Kaliumcarbonat versetzt und einige Minuten gekocht. Der Nd. von basischem Kadmiumcarbonat wurde in einem GOOCH-Tiegel filtriert, ausgewaschen, getrocknet und ca. 15 Min. zu starker Rotglut erhitzt. Zur Darst. der Doppelsalze wurden konz. Lsgg. der Komponenten in berechnetem Verhältnis gemischt, mit der entsprechenden Säure angesäuert und im Vakuumexsikkator über Schwefels. und Natron eingedunstet. Die Krystallisationen wurden in Fraktionen gesammelt und mit dem Mikroskop auf Homogenität geprüft.

Methylaminkadmiumchlorid, $(NH_2 \cdot CH_3)_2CdCl_4$. Dieses Salz entsteht bei allen Mischungsverhältnissen der Komponenten. Tafelförmige, selenitähnliche Krystalle von faserigem Bruch und vollkommener Spaltbarkeit parallel zur Tafelfläche. *Methylaminkadmiumbromid*, $(NH_2 \cdot CH_3)CdBr_3$. Lange Prismen mit rechteckigen Enden. *Methylaminkadmiumbromid*, $(NH_2 \cdot CH_3)_2CdBr_4$. Tafelförmige, schlecht ausgebildete Krystalle. Doppeljodide konnten nicht isoliert werden. *Dimethylaminkadmiumchlorid*, $[NH_2(CH_3)_2]CdCl_3$. Lange Prismen mit schiefen Endigungen oder rhomboedrische Prismen. Beginnt bei 180° zu sublimieren. F. 261—262° unter Zers. *Dimethylaminkadmiumchlorid*, $[NH_2(CH_3)_2]Cd_2Cl_5 + 2H_2O$. Ähnliche prismatische Krystalle. *Dimethylaminkadmiumchlorid*, $[NH_2(CH_3)_2]_3Cd_2Cl_7$. Durchsichtige Prismen von rechtwinkeligem Querschnitt. *Dimethylaminkadmiumbromid*, $[NH_2(CH_3)_2]CdBr_3$. Weifse Nadeln oder lange, dünne Prismen. *Dimethylaminkadmiumbromid*, $[NH_2(CH_3)_2]_2 \cdot CdBr_4$. Tafelförmige Krystalle u. rhomboedrische Prismen. *Dimethylaminkadmiumbromid*, $[NH_2(CH_3)_2]Cd_4Br_9$. Kurze, dicke, glänzende Krystalle. *Dimethylaminkadmiumjodid*, $[NH_2(CH_3)_2]CdJ_3$. Tafelförmige, kubische Krystalle. *Trimethylaminkadmiumchlorid*, $[NH(CH_3)_3]CdCl_3$, ist schon von HJORTDAHL (Ztschr. f. Kryst. **6**. 466) beschrieben. *Trimethylaminkadmiumchlorid*, $[NH(CH_3)_3]_3Cd_2Cl_7$. Prismen mit schiefen Endigungen. *Trimethylaminkadmiumbromid*, $[NH(CH_3)_3]CdBr_3$, ist schon bekannt (HJORTDAHL, l. c. 467). *Trimethylaminkadmiumbromid*, $[NH(CH_3)_3]_3Cd_2Br_7$. Durchsichtige Prismen mit pyramidalen Enden. *Trimethylaminkadmiumjodid*, $[NH \cdot (CH_3)_3]CdJ_3$. Grofse, kubische, jodkaliumähnliche Krystalle. *Trimethylaminkadmiumjodid*, $[NH(CH_3)_3]_2CdJ_4$. Durchsichtige, rhombische Krystalle. *Tetramethylammoniumkadmiumchlorid*, $[N(CH_3)_4]CdCl_3$. Hexagonale Prismen. *Tetramethylammoniumkadmiumbromid*, $[N(CH_3)_4]CdBr_3$. Durchsichtige, hexagonale Prismen. *Tetramethylammoniumkadmiumbromid*, $[N(CH_3)_4]_2CdBr_4$. Unvollständig ausgebildete, rhombische Prismen. *Tetramethylammoniumkadmiumjodid*, $[N(CH_3)_4]CdJ_3$. Krystallinische Körner. *Tetramethylammoniumkadmiumjodid*, $[N(CH_3)_4]_2CdJ_4$. Weifse, federartige oder tafelförmige, tetraedrische Krystalle von schönem Glanz. Doppelsalze, welche denjenigen von der Formel $(NH_4)_4CdCl_6$ und $(NH_4)_4CdBr_6$ entsprechen, konnten nicht erhalten werden. (Amer. Chem. J. **22**. 417—34. Dezember 1899.) POSNER.

C. G. Cook, *Einige Doppelhaloide des Zinns mit den aliphatischen Aminen und mit Tetramethylammonium.* Die Doppelsalze wurden dargestellt durch Vermischen der Lsgg. der Komponenten, Ansäuern mit der entsprechenden S. und Eindampfen entweder durch Erhitzen oder über Schwefels. und Soda. *Methylaminzinnchlorür*, $CH_3 \cdot NH_2 \cdot SnCl_2$. Durchsichtige, prismatische Krystalle. *Methylaminzinnchlorid*,

$[CH_3 \cdot NH_3]_2SnCl_6$, entsteht durch Oxydation der Mischung mit Zinnchlorür durch die Luft. Ist schon von HJORTDAHL (Ztschr. f. Kryst. 6. 462) beschrieben. *Dimethylaminzinnchlorür*, $(CH_3)_2 \cdot NH_2SnCl_3$. Nadeln. *Dimethylaminzinnchlorid*, $[(CH_3)_2 \cdot NH_2]_2SnCl_6$. Durch Oxydation durch den Sauerstoff der Luft oder aus Zinntetrachlorid. Schon von HJORTDAHL (l. c.) beschrieben. *Trimethylaminzinnchlorür*, $(CH_3)_3 \cdot NHSnCl_3$. Dreieckige Platten. *Trimethylaminzinnchlorid*, $[(CH_3)_3 \cdot NH]_2 \cdot SnCl_6$. Schon beschrieben (l. c.). *Tetramethylammoniumzinnchlorür*, $(CH_3)_4 \cdot NSnCl_3$. Krystallinisches Pulver oder Nadeln. *Tetramethylammoniumzinnchlorid*, $[N(CH_3)_4]_2 \cdot SnCl_6$. Aus Würfel und Oktaeder kombinierte Krystalle. *Äthylaminzinnchlorür*, $NH_3 \cdot C_2H_5SnCl_3$. Weiße Nadeln. *Äthylaminzinnchlorid*, $(C_2H_5 \cdot NH_3)_2SnCl_6$. Prismatische und pyramidale Krystalle. Triäthylamindoppelsalze konnten nicht mit Sicherheit rein erhalten werden, weil die Lsgg. sehr leicht oxydiert wurden. *Methylaminzinnbromür*, $CH_3 \cdot NH_3SnBr_3$. Rote Krystallschuppen. Wird leicht an der Luft oxydiert. *Methylaminzinnbromid*, $(CH_3 \cdot NH_3)_2SnBr_6$. Gelbe, kugelige Aggregate oder hexagonale Platten. *Dimethylaminzinnbromür*, $(CH_3)_2 \cdot NH_2SnBr_3$. Weiße Schuppen oder Federn. *Dimethylaminzinnbromid*, $[(CH_3)_2 \cdot NH_2]_2SnBr_6$. Durchsichtige, hexagonale Prismen. *Trimethylaminzinnbromid*, $[(CH_3)_3 \cdot NH]_2SnBr_6$. Aus Würfel und Oktaeder kombinierte Krystalle. Der leichten Oxydierbarkeit wegen konnte das Bromür nicht isoliert werden. *Äthylaminzinnbromür*, $C_2H_5 \cdot NH_3SnBr_3$. Gelblichweiße Nadeln. *Äthylaminzinnbromid*, $(C_2H_5 \cdot NH_3)_2SnBr_6$. Prismatische u. pyramidale Krystalle. *Triäthylaminzinnbromid*, $[(C_2H_5)_3 \cdot NH]_2SnBr_6$. Rhombische Platten. Das Bromür ließ sich nicht isolieren. (Amer. Chem. J. **22**. 435—46. Dezbr. 1899.)

POSNER.

George M. Richardson und **Maxwell Adams**, *Bemerkungen über die Doppelhaloide des Zinns mit organischen Basen.* Vff. erhielten folgende noch nicht bekannte Salze: *Tetraanilinzinnchlorid*, $(C_6H_5 \cdot NH_3)_4SnCl_8$. 300 ccm einer Anilinchlorhydratlösung werden mit 50 ccm n. Zinnchlorürlösung gemischt und 3 Tage stehen gelassen. Zuerst krystallisiert $(C_6H_5 \cdot NH_3)_2SnCl_4$ und aus der Mutterlauge nach etwa 3 Wochen das genannte Salz. Durchsichtige Krystalle. *Dimethylanilinzinnchlorür*, $C_6H_5 \cdot NH(CH_3)_2SnCl_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$. Aus Anilinbromhydrat und Zinnbromid wurden folgende Salze erhalten: *Anilinzinnbromür*, $C_6H_5 \cdot NH_3SnBr_3$. Durch Mischen der h. Lsgg. und 6—12-stünd. Stehen. Weiße, spießförmige Krystalle, die gelb werden. F. 152°. *Dianilinzinnbromid*, $(C_6H_5 \cdot NH_3)_2SnBr_6$. Tafelartige, strohgelbe Krystalle. *Tetranilinzinnbromid*, $(C_6H_5 \cdot NH_3)_4SnBr_8$. Hellgelbe Krystalle. F. 274° unter Zers. (Amer. Chem. J. **22**. 446—49. Dezember 1899.) POSNER.

J. Bonnefoi, *Verbindungen des Lithiumchlorids mit Äthylamin.* Mit reinem, trockenem LiCl bildet Äthylamin drei Verbb.: 1. $LiCl \cdot C_2H_7N$ entsteht beim Leiten von Äthylamin über LiCl bei +70° oder durch Erhitzen der untenstehenden Verbb. auf diese Temperatur, weiße, poröse M., Bildungswärme:

$LiCl$ (fest) + C_2H_7N (gasförmig) = $LiCl \cdot C_2H_7N$ (fest) . . . . +13,834 Cal.

2. $LiCl(C_2H_7N)_2$ entsteht zwischen +58° und +70°, poröse, weiße M., Bildungswärme: +24,817 Cal. — 3. $LiCl(C_2H_7N)_3$, entsteht unterhalb +58°, weiße, poröse M., Bildungswärme: +35,387 Cal.

Es gelang nicht, eine Verb. mit 4 Mol. Äthylamin zu erhalten. — Es ergiebt sich aus diesen und den früheren Unterss. des Vf.'s, daß bei der Addition von je 3 Mol. Ammoniak, Methylamin und Äthylamin sehr ähnliche thermochemische Erscheinungen eintreten. Es werden hierbei entwickelt: +34,456 Cal., +36,690 Cal. u. +35,387 Cal. Eine geringe Differenz wird allein bei der Addition des ersten Mol. beobachtet. Von Ammoniak allein werden 4 Mol. addiert. — In allen Fällen giebt die CLAPEYRON'sche Formel Resultate, welche mit den direkten kalorimetrischen

Messungen übereinstimmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1257 bis 1259. [26/12.* 1899.].) Hesse.

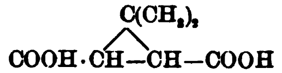
W. Marckwald, *Die Stereochemie des Stickstoffs.* Die Spaltung des Methyläthylpropylisobutylammoniumchlorids in optisch aktive Komponenten ist Marckwald und v. Droste-Huelshoff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 560; C. **99**. I. 842) nach dem Verf. von Le Bel bekanntlich nicht gelungen; diesen Mifserfolg hat Le Bel neuerdings (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 548; C. **99**. II. 902) darauf zurückgeführt, dafs Marckwald und v. Droste-Huelshoff die Alkylreste in anderer Reihenfolge in das Ammoniumradikal eingefügt und demzufolge eine andere Verb., als die von ihm untersuchte, in den Händen gehabt haben. Die Berechtigung eines derartigen Einwandes bestreitet Marckwald jetzt mit dem Hinweis darauf, dafs Le Bel es verabsäumt hat, durch genaue Beschreibung seiner Präparate u. Vergleichung derselben mit denen von Marckwald u. v. Droste-Huelshoff eine Entscheidung darüber zu treffen, ob die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Salze identisch sind oder nicht. — Mit Rücksicht darauf, dafs durch Pope und Peachey (Proceedings Chem. Soc. **15**. 192; C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 767; C. **99**. 1112; **1900**. I. 26) inzwischen die Asymmetrie des fünfwertigen Stickstoffatoms definitiv bewiesen worden ist, hat der Vf. seine Verss. mit der Darst. des Propylisobutylamins abgebrochen, zu welcher Base er auf folgendem Wege gelangte: *p-Toluolsulfopropylamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_3H_7$, aus p-Toluolsulfochlorid, Propylamin und Alkali; ll. Krystalle aus Lg., F. 52°, gab bei zehnstündigem Erhitzen mit Isobutylbromid und Alkali in A. auf 100° *p-Toluolsulfopropylisobutylamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(C_4H_9) \cdot C_3H_7$, ll. Krystalle aus Lg., welche bei 59—60° schm. Durch Spaltung mit Schwefelsäurechlorhydrin (Marckwald, v. Droste-Huelshoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3261; C. **99**. I. 345) liefert das Sulfamid *Propylisobutylamin*, $C_3H_7 \cdot NH \cdot C_4H_9$, als helles Öl von basischem und zugleich fuselartigem Geruch, das in W. wl. u. nur wenig kaustisch ist; D. <1; Kp_{765}. 123°. — Chlorhydrat, $C_7H_{17}N \cdot HCl$, luftbeständige Krystalle, die bei 275° schm., jedoch schon vorher stark sublimieren; ll. in W., A.; wl. in k. Aceton. — Pt-Salz, $(C_7H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, orange Krystalle; F. 187—188°; ll. in A., h. W. — Au-Salz, $C_7H_{17}N \cdot HAuCl_4$, gelbe Kryställchen; F. 187—188°; ll. in W., sll. in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3508—10. 8/1. [4/12. 1899]. I. chem. Univ.-Lab. Berlin.) Stelzner.

J. Tscherniac, *Erwiderung in Bezug auf Äthyldichloramin.* Der Vf. glaubt nicht, dafs die von Palomaa (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3343; C. **1900**. I. 103) kürzlich mitgeteilte Modifikation eine Verbesserung seines Verf. zur Darst. von *Äthyldichloramin*, $C_2H_5 \cdot NCl_2$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 146) bedeutet, um so weniger, als in beiden Fällen die Ausbeute nur 75 % der Theorie beträgt. Die Base bewahrt man am besten in trockenem Zustande in Flaschen aus rotem Glase an einem kühlen und dunklen Ort auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3582. 8/1. [18/12. 1899]. Freiburg.) Stelzner.

Henri Imbert, *Neutralisationswärme und Acidimetrie der Kakodylsäure.* Die *Monoalkylphosphorsäuren* verhalten sich gegen Helianthin wie einbasische Säuren, gegen Phenolphtaleïn wie zweibasische SS. Von den drei Säurefunktionen der Phosphors. scheinen also die starke und die schwache Funktion nach der Esterifizierung bestehen zu bleiben. Die Verschiedenheit dieser beiden Funktionen ergiebt sich auch aus den verschiedenen Werten der Neutralisationswärmen. Die *Dialkylphosphorsäuren* verhalten sich dagegen gegen Helianthin und Phenolphtaleïn wie einbasische SS., ein Resultat, welches mit den thermochemischen Bestimmungen übereinstimmt. Vf. hat nun ähnliche Unterss. mit der *Dimethylarsinsäure*, $(OH)AsO(CH_3)_2$, angestellt. Die Lsg. dieser S. in W. reagiert gegen Helianthin neutral, gegen Phenolphtaleïn sauer, und zwar wie eine einbasische S. Die wss. Lsg. der S. wird

durch Ammoniumnitromolybdat und Magnesiamixtur nicht gefällt. Die Neutralisationswärme dieser S. beträgt 14,09 bis 14,12 Cal. Die Dimethylarsins. (Kakodyls.) ist also eine schwache einbasische S. Da sie von der Dimethylphosphors., abgesehen von der Substitution von P durch As, sich auch durch ein Minus von 2 Atomen O unterscheidet, so ergiebt sich, dafs die Ggw. oder Abwesenheit von Sauerstoff im Molekül die Vermehrung oder Verminderung des Energiegrades der sauren Funktion bewirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1244—46. [26/12.* 1899.].) HESSE.

N. E. Bowtell u. **W. H. Perkin** jun., *Die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Monobromglutarsäureester.* Vor kurzem wurde gezeigt (PERKIN u. THORPE, J. Chem. Soc. London **75**. 50; C. **99**. I. 522), dafs beim Erhitzen von Monobromdimethylglutarsäureester, $COOC_2H_5 \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, mit alkoh. Kalilauge ein Gemisch von cis- und trans-Dimethyltrimethylendicarbons. (Carons.) von der Formel I. entsteht. Es erschien nun interessant, das Verhalten des Monobromglutarsäureesters, $COOC_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, unter ähnlichen Bedingungen zu untersuchen, weil hier zwei Möglichkeiten vorliegen, nämlich die B. von Glutakonsäure, $COOH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, oder von Trimethylendicarbons. (II.). *Mono-*

I.  II.

bromglutarsäureester wurde als farbloses Öl vom Kp_{65}. 165—170° durch Bromieren von Glutarsäureanhydrid und Eingiefsen des Prod. in A. erhalten. Zers. man diesen Ester mit alkoh. Kalilauge, so erhält man eine Säure vom F. 175°, welche sich bei näherer Prüfung als Transtrimethylendicarbons. herausstellte. Glutakonsäure konnte nicht erhalten werden. Dies deutet auf die Möglichkeit hin, dafs noch andere Substanzen, welche in ähnlicher Rk. entstehen und als ungesättigte Säuren beschrieben worden sind, Tri- oder Tetramethylenderivate darstellen. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 241—42. 30/12. 1899.) POSNER.

Paul Mayer, *Über die Phenylhydrazinverbindungen der Glucuronsäure.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Glucurons., aus Euxanthins. dargestellt, entstehen verschiedene Verbb. Durch Einw. von 1 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Glucurons wurde eine dem Glucosazon ähnliche Verb. F. 199—205°, der sich durch Umkrystallisieren auf 210—217° erhöhen liefs, gewonnen. Auch die Elementaranalyse gab Zahlen, die den für Glucosazon berechneten nahe liegen. Bei Einw. von 2 u. mehr Mol. Phenylhydrazin entstand eine Verb. F. 159—164°, der also dem der Pentosazone sehr nahe liegt. Es ist also bei der Deutung von Phenylhydrazinverbb., die aus Organen oder Spaltungsgemischen gewonnen werden, Vorsicht geboten. Zum Nachweis der Glykurons. eignet sich, wie NEUBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2395; C. **99**. II. 767) gezeigt hat, die Bromphenylhydrazinverb. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 58—69. 30/12. [12/11.] 1899. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) SIEGFRIED.

Paul Mayer, *Über die Bedeutung der Glykuronsäure für die Phenylhydrazinprobe im Harn.* Im Anschlufs an seine früheren Unterss. (Berl. klin. Wchschr. **36**. 591; C. **99**. II. 450 und vorstehendes Referat) über die Verbindungen des Phenylhydrazins mit Glykuronsäure teilt Verfasser mit, dafs bei Benutzung von Phenylhydrazin und 50%iger Essigs. im norm. Harn ein brauner, amorpher Nd. entsteht, welcher gröfstenteils als ein Zersetzungsprod. des Phenylhydrazins, wahrscheinlich als *Diphenylhydrazin* (BERTHELOT), anzusehen ist. Anders aber liegen die Verhältnisse, wenn ein Harn gröfsere Mengen gepaarter Glykuronss. enthält, da einige derselben durch die Anwendung der Essigs. u. während des Erhitzens eine Spaltung erfahren und die freigewordene Glykurons. alsdann sich mit dem Phenylhydrazin vereinigt.

Um also die Frage, ob die Phenylhydrazinprobe im Harn zur Verwechselung mit Glykurons. Anlafs geben kann, zu beantworten, war zu untersuchen, ob nach Zufuhr von Substanzen, die sich im Organismus mit der Glykurons. paaren, Harne entleert werden, die mit Phenylhydrazin eine Verb. liefern. Nach den geschilderten Verhältnissen konnte eine solche dann nur der Glykurons. angehören. Bei den Verss. wurde der Ausfall der Probe dann als positiv angesehen, wenn eine wirklich krystallinische Verb. entstand. Harne, welche Thymol- und Naphtolglykurons. enthielten, lieferten bei der Behandlung mit Phenylhydrazin keine Verb. Anders verhielten sich jedoch Harne, in denen Mentholglykuronsäure vorhanden war. Solche Harne reduzierten FEHLING'sche Lsg. in verzögerter Form, drehten schwach nach links, gärten nicht, gaben aber die Phenylhydrazinprobe genau wie zuckerhaltiger Harn. Das Osazon schm. bei 200—215°. Der negative Ausfall der Gärungsprobe schliefst die Ggw. von Zucker von vornherein aus. Die Mentholglykurons. gehört also zu denjenigen leicht spaltbaren gepaarten Glykuronss., welche die Phenylhydrazinrk. liefern. Übrigens findet die Zers. der Mentholglykurons. schon beim Stehen des Harnes statt, wobei sich Orcin und Menthol abspaltet. Ähnlich verhält sich die Urochlorals. und solche Harne, in denen die Menge der normalerweise sich findenden gepaarten Glykuronss., Phenol-, Indoxyl, Skatoxylglykurons. vermehrt ist.

Wenn also auch die Phenylhydrazinprobe unter Umständen zu Verwechselungen mit Glykurons. führen kann, so wird dadurch der Wert derselben zum Nachweis von Zucker im Harn für den mit den Verhältnissen vertrauten Analytiker nicht wesentlich geschmälert. Denn abgesehen davon, dafs es sich in den meisten Fällen ermitteln lassen wird, ob der betreffende Patient irgend ein Medikament erhalten hat, welches sich im Organismus mit der Glykuronsäure paart, wird doch die übrige Unters. des Harnes, besonders der negative Ausfall der Gärungsprobe, alle Zweifel beseitigen können. Der Satz allerdings, dafs jeder Harn, welcher mit Phenylhydrazin eine dem Glykosazon vollkommen gleich aussehende Verb. liefert, Zucker enthält, ist, in dieser allgemeinen Fassung ausgesprochen, nicht mehr zutreffend. (Berl. klin. Wchschr. **37.** 5—7. 1/1. Berlin. I. med. Klinik.) PROSKAUER.

Henry Jackson, *Bildung von α- und β-Akrose aus Glykolaldehyd.* Wenn eine verd. (3%ig.) wss. Lsg. von Glykolaldehyd mit einer 1%ig. Sodalösung 15 Stunden bei 0° stehen gelassen wird, so reduziert dieselbe noch FEHLING'sche Lsg., jedoch schwächer, als der ursprüngliche Aldehyd. Neutralisiert man mit Essigs. u. erhitzt auf dem Wasserbad mit Phenylhydrazinacetat, so erhält man ein Osazon, welches bei der Reinigung und fraktionierten Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln *Tetrosazon* (FISCHER und LANDSTEINER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25.** 2549) und *α-* und *β-Akrosazon* (FF. 217° u. 158°) liefert. Läfst man die Kondensationsmischung länger bei 0° stehen, so verschwindet innerhalb 6 Tagen das Reduktionsvermögen gegen kalte FEHLING'sche Lsg., und man erhält fast nur α- und β-Akrosazon und nur Spuren von Tetrosazon. (Proceedings Chem. Soc. **15.** 238—39. 30/12. 1899.) POSNER.

Walter Jones, *Über das Thymin.* Durch Einw. von Bromdampf auf in h. W. suspendiertes Thymin entsteht Bromthymin, $C_5H_7N_2O_3Br$. Es ist leichter l. in W. als das Thymin, krystallisiert in Aggregaten von Nadeln oder feinen Prismen aus h. W. Bei der Einw. von Brom auf Thymin findet folgender Vorgang statt:

$$C_5H_6N_2O_2 + Br_2 + H_2O = C_5H_7N_2O_3Br + HBr.$$

Das Thymin selbst ist daher als ein Anhydrid aufzufassen. — Das Thymin kann nicht identisch mit dem gleich zusammengesetzten Methyluracil sein, da dieses bei der Bromierung kein W. aufnimmt, sondern die Verb. $C_5H_5BrN_2O_2$ bildet. (Ztschr. physiol. Ch. **29.** 20—23. 30/12. [20/10.] 1899. Marburg. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

D. F. Calhane u. **P. M. Wheeler**, *Über die Konstitution des α-Dibromdinitrobenzols (p-Dibrom-o-dinitrobenzol).* Behandelt man p-Dibrombenzol mit einem Gemisch von rauchender Salpeters. und starker Schwefels., so entsteht ein Prod., das aus mehreren isomeren Dibromdinitrobenzolen besteht. Zwei derselben, α- u. β-Dibromdinitrobenzol (F. 159°, bezw. 99—100°) wurden von AUSTEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 621) untersucht und die Konstitution der β-Verb. zu [$Br^1 \cdot NO_2^2 \cdot Br^4 \cdot NO_2^6$] bestimmt. Vff. untersuchen nun die α-Verb. Durch Reduktion der Nitrogruppen u. Eliminierung der Bromatome (B. von o-Phenylendiamin), sowie durch Chinoxalinbildung wird bewiesen, dafs die Nitrogruppen in o-Stellung stehen. Die Konstitution mufs also sein ($Br^1 \cdot NO_2^2 \cdot NO_2^3 \cdot Br^4$).

Reduziert man 1 g α-p-Dibromdinitrobenzol mit ca. 40 ccm 70%ig. Essigs. und 4 g Zinkstaub bei 60—70°, so entsteht *p-Dibrom-o-phenylendiamin*, $C_6H_2Br_2(NH_2)_2$. Kleine, weifse Nadeln, durch Dest. mit Wasserdampf gereinigt. F. 94—95°. Wird an der Luft hellbraun und ist sublimierbar, sll. in A., Ä., Bzl. und Chlf., wl. in k. W. Chlorhydrat, $C_6H_2Br_2 \cdot NH_2 \cdot NH_3Cl$. Durch Lösen der Base in wasserfreiem Bzl. u. Einleiten von Salzs. Weifse Nadeln aus starker Salzs. Zers. sich beim Erhitzen in freie Base und Salzs., ebenso langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Unl. in k. W. Von h. W. zersetzt. *p-Dibrom-o-phenylendiacetamid*, $C_6H_2Br_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Durch 5 Min. langes Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid und Behandeln mit W. und Kaliumhydrat. Weifse Krystalle aus A. F. 265—269° unter Zers., l. in A., Eg. u. Salzs., unl. in W. Behandelt man p-Dibrom-o-phenylendiamin mit Natriumamalgam und W., so entsteht etwas o-Phenylendiamin. Löst man 0,2 g α-Dibromphenylendiamin in A. und mischt mit etwas weniger als der berechneten Menge Phenanthrenchinon in h. Eg., so entsteht *p-Dibromphenanthrophenazin (p-Dibromdiphenylenchinoxalin)*, $C_{20}H_{10}Br_2N_2$. Seidige, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 297°, unl. in k. A. und W., l. in Bzl., Chlf. Mischt man eine starke h. Lsg. desselben Diamins mit einer ebensolchen von Benzil (1 : 1 Mol.) und erhitzt ½ Stde., so bildet sich *p-Dibromdiphenylchinoxalin*, $C_{20}H_{12}Br_2N_2$. Lange, weifse Nadeln oder Prismen aus A. und wenig Bzl., F. 215—216°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., swl. in k. A., wl. in h. A. (Amer. Chem. J. **22**. 449—58. Dezember 1899. Harvard College.) POSNER.

Albert Baur-Thurgau und **A. Bischler**, *Über Aldehydmoschus.* Zur Überführung der Butylxylylglyoxyls. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1346; C. **98**. II. 183) in *Butylxylylaldehyd*, $(C_4H_9)(CH_3)_2C_6H_2 \cdot CHO$, nach dem Verf. von BOUVEAULT eignet sich am besten das p-Toluidin. Erhitzt man gleiche Teile S. u. Base einige Stunden auf 160—170°, giebt dann die Schmelze in 8 Tle. 50%ige Schwefels. und kocht 2 Stdn., so bilden sich, neben einer *Verbindung* $C_{26}H_{34}O$ [gelbliche Nadeln aus A., vielleicht der Konstitution $(C_4H_9)(CH_3)_2C_6H_2 \cdot C(OH) : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_2C_4H_9$], etwa 50% der Theorie Aldehyd. Die Ausbeute ist ebenfalls ziemlich gut, wenn man die Glyoxyls. so lange auf 220—280° erhitzt, als sich noch CO_2 entwickelt. Der mit Wasserdampf übergetriebene Aldehyd krystallisiert aus Ä. in schwach aromatisch riechenden Tafeln, die bei 60° schmelzen und in W. unl., sonst ll. sind. — Oxim, $C_{13}H_{19}ON$. Blättchen aus verd. A., F. 97—98°. — Diacetylprod., F. 87°; liefert leicht ein bei 147° schm. Nitroprod. — Die Nitrierung des Butylxylylaldehyds verläuft glatt bei 0°; bei Anwendung von 50%iger Salpeters. entsteht hierbei ein geruchloses *Mononitroderivat*, $C_{13}H_{17}O_3N$ (gelbliche Blättchen aus verd. A., F. 66°), während 100%ige S. ein *Dinitroprodukt*, $C_{13}H_{16}O_5N_2$, den „*Aldehydmoschus*", erzeugt; gelbliche, tafelförmige Krystalle (aus Lg.) vom F. 112°, die in A. und Bzl. ll. sind. Dieser Dinitrobutylxylylaldehyd bildet zwei Oxime, $C_{13}H_{17}O_5N_3$; wenig lichtempfindliches, mikrokrystallinisches Pulver, F. 138—139°, und sehr lichtempfindliche, blättchenförmige Krystalle vom F. 171°. Beide Oxime sind geruchlos; das letztbeschriebene ist in A. weniger l., als das andere. — Mit Nitromethan läfst sich der

Aldehydmoschus durch Na-Methylat zu einer bei 206° schm. *Verbindung* $C_{14}H_{17}O_6N_3$ vereinigen. — Mit Acetanhydrid und einem Tropfen Schwefels. bildet sich das bei 147° schm. Diacetylprod. $C_{17}H_{19}O_8N_3$, das weiter oben schon als bei der Nitrierung der Diacetylverb. des Butylxylylaldehyds entstehend, erwähnt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3647—48. 8/1. [Dez. 1899]. Mülhausen i. E.) Stelzner.

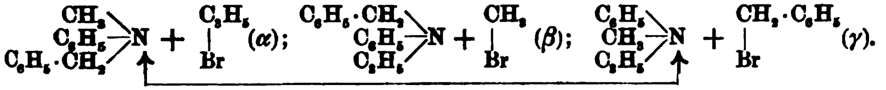
W. Marckwald, *Über das Verhalten der Sulfamide primärer Amine gegen Alkali.* Ssolonina hat vor kurzem (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 460; C. **99**. II. 867) angegeben, daſs die *Benzolsulfamide des n-Heptylamins*, *α-Camphylamins* und *i-Undecylamins* in Alkali unl. seien; diese Beobachtung, welche — falls sie zutreffend wäre — die Hinsberg'sche Methode als zur Trennung, bezw. Erkennung primärer u. sekundärer Amine ungeeignet erweisen würde, beruht jedoch auf einem Irrtum. Wie der Vf. z. B. am *Benzolsulfoheptylamid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_7H_{15}$, nachweist, ruft der Umstand eine Täuschung hervor, daſs diese Amide in verd. NaOH wl. ölige Na-Salze bilden, die von W. teilweise hydrolytisch gespalten werden. Durch konz. Alkali erstarrte das erwähnte Amid zu weiſsen Krystallen des Salzes $C_{13}H_{20}O_2$ NSNa, die in A. sll., in Ä. wl. waren und sich aus Aceton umkrystallisieren lieſsen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3512—13. 8/1. [5/12. 1899]. II. chem. Univ.-Lab. Berlin.) Stelzner.

A. Trillat, *Über das asymmetrische Tetramethyldiamidodiphenyläthan.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 18—20. 5/1. — C. **99**. I. 1240; II. 203.) Hesse.

A. Trillat, *Untersuchung einiger Derivate der Leukobase* $C_{18}H_{24}N_2$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 20—24. 5/1. — C. **99**. II. 203.) Hesse.

A. Trillat, *Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Leukobase* $C_{18}H_{24}N_2$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 24—27. 5/1. — C. **1900**. I. 252.) Hesse.

Edgar Wedekind, *Zur Charakteristik stereoisomerer Ammoniumsalze. Die Salze des Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyds* existieren, wie der Vf. gezeigt hat (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 517; C. **99**. I. 841), in zwei verschiedenen Formen, deren Existenz nicht auf Bindungsisomerie — etwa bedingt durch eine verschiedene Lage der Doppelbindung im Allylrest —, sondern auf Stereoisomerie, hervorgerufen durch die Aktivität des fünfwertigen asymmetrischen Stickstoffatoms zurückzuführen ist. Der endgiltige Nachweis, daſs letzteres der Fall ist, wurde inzwischen von Pope und Peachey (Proceedings Chem. Soc. **15**. 192; C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 767; C. **99**. II. 1112; **1900**. I. 26) erbracht, welchen die Spaltung des *α*-Jodids und *α*-Bromids der genannten Base mittels der *d*-Camphersulfos. gelungen ist. — Das *Methylallylphenylbenzylammoniumbromid* erhielt Vf. auf den drei, durch das folgende Schema erläuterten Wegen:



α- und *γ*-Bromid waren identisch; rhombische, prismatisch nach der Vertikalaxe ausgebildete Krystalle (gemessen von **A. Fock**, wie fast alle der im Folgenden beschriebenen Salze) aus $CHCl_3$ + Aceton; F. unscharf 161—163° unter Zers.; ll. in w. A. und W.; KJ fällt aus der wss. Lsg. das schon beschriebene *α*-(*γ*-)-Jodid. *β*-Bromid. Monokline Tafeln, bei welchen sich das Auftreten hemiëdrischer Flächen wahrscheinlich machen lieſs, aus wenig w. W. oder $CHCl_3$-Aceton; Schmelz-, bezw. Dissociationspunkt 105—107°; spezifisch schwerer, als das *α*-(*γ*-)-Bromid. — Die *Methylallylphenylbenzylchloride*, $(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)N \cdot Cl$, wurden aus den entsprechenden Jodiden oder Bromiden erhalten, indem dieselben mittels Ag_2O in

die Hydroxyde übergeführt und letztere dann unter vermindertem Druck mit Salzsäure bei 50—60° eingedampft wurden. — *α*-Chlorid. Rhombische Spieſse aus A.-Ä.; F. 152—154°; unl. in Lg., Ä., sonst zll.; die wss. Lsg., welche ursprünglich neutral ist, reagiert nach halbstündigem Kochen sauer; die Leitfähigkeit derselben hat sich hierbei wesentlich vergröſsert; es ist anzunehmen, daſs neben der Dissociation des Salzes und der Abspaltung von Benzylchlorid, welches durch den Geruch nachweisbar ist, auch eine Zerlegung in tertiäres Amin, Benzylalkohol und Salzsäure eintritt. — Pt-Salz, $(C_{17}H_{20}N)_2PtCl_6$. Nädelchen aus viel Wasser. — Au-Salz, gelbe Nädelchen aus viel W., die bei 90—94° schm. — *β*-Chlorid. Glänzende, monokline Prismen aus A. + Ä.; F. 113—116° unter Zers. — Pt-Salz. Bräunlichgelbe Nadeln aus viel W.; F. 198—199° unter Zers. — Au-Salz. Zolllange, goldgelbe Nadeln, welche bei 102° sintern, bei 105—107° schm. und sich gegen 180° zersetzen. — Wie der krystallographische Vergleich ergeben hat, sind in der *α*-(*γ*)-Reihe Jodid, Bromid und Chlorid isomorph; in der *β*-Reihe sind Chlorid und Bromid, welche monoklin krystallisieren, isomorph, während das Jodid bisher nur in rhombischen Formen erhalten wurde. Vielleicht liegt hier ein ähnlicher Fall von Dimorphie vor, wie bei den Halogenverbb. des Hg und Sb; die Chloride und Bromide dieser Elemente krystallisieren in rhombischen, isomorphen Formen, während HgJ_2 dimorph, im stabilen Zustande tetragonal, und SbJ_3 trimorph krystallisiert, ohne daſs es bisher gelungen wäre, die rhombische Modifikation zu erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3561 bis 3569. 8/1. [Dezember 1899.] Tübingen.) STELZNER.

F. D. Chattaway und **K. J. P. Orton**, *Substituierte Stickstoffbromide und ihre Beziehung zur Bromsubstitution in Aniliden und Anilinen.* Die im Folgenden beschriebenen Verbb. zeigen in ihrem Verhalten, ihren Umsetzungen u. Umlagerungen groſse Ähnlichkeit mit den analogen Chloriden, welche die Vff. im J. Chem. Soc. London **75**. 1046 (C. **99**. II. 191) bereits beschrieben haben. — Läſst man eine Lsg. von HBrO auf Acetanilid bei 0° in Gegenwart von $KHCO_3$ einwirken, so scheidet sich *Phenylacetylstickstoffbromid (Acetylbromaminobenzol)*, $C_6H_5 \cdot NBr \cdot COCH_3$, ab; glitzernde, schwefelgelbe, durchsichtige Platten aus PAe.; F. 88°; ll.; isomerisiert sich schnell zum *p-Bromacetanilid*, $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CHO$, vom F. 167°. — *p-Bromphenylacetylstickstoffbromid*, $C_6H_4Br \cdot NBr \cdot COCH_3$, wird aus p-Bromacetanilid durch Einw. von HBrO oder Brom in KOH, bezw. $KHCO_3$ erhalten; sechsseitige, schwefelgelbe Platten, welche bei 108° schm.; färbt sich beim Aufbewahren rötlich und geht langsam in *2,4-Dibromacetanilid*, $C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot COCH_3$, über; letztere Isomerisation vollzieht sich wesentlich schneller, wenn man die Substanz für sich oder unter W. auf 100° erwärmt. — *2,4-Dibromphenylacetylstickstoffbromid*, $C_6H_3Br_2 \cdot NBr \cdot COCH_3$. Glänzende, gelbe, kurze Prismen; F. 110°; kann monatelang unverändert aufbewahrt werden, isomerisiert sich jedoch bei 100° schnell zum *2,4,6-Tribromacetanilid*, $C_6H_2 \cdot Br_3 \cdot NH \cdot COCH_3$, vom F. 232°. — Durch Einw. von HBrO wird letzteres sehr leicht und vollständig in *2,4,6-Tribromphenylacetylstickstoffbromid*, $C_6H_2Br_3 \cdot NBr \cdot COCH_3$, umgewandelt. Dicke, gelbe Prismen vom F. 123°, welche beim Erwärmen mit W., verd. SS. oder Alkalien hydrolysiert und bei stärkerem Erhitzen zers. werden unter Abgabe von Brom und B. von Tribromacetanilid und anderen Prodd.; beim Aufbewahren in $CHCl_3$ oder PAe. tritt langsamer Zerfall des Stickstoffbromids ein unter Abspaltung von Acetylbromid. — *Phenylformylstickstoffbromid*, $C_6H_5 \cdot NBr \cdot CHO$, blaſsgelbe Prismen; F. 88—89° unter geringer Zers.; wandelt sich innerhalb 24 Stdn. quantitativ in *p-Bromformanilid*, $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CHO$, vom F. 119° um. — *p-Bromphenylformylstickstoffbromid*, $C_6H_4Br \cdot NBr \cdot CHO$. Dünne, durchscheinende Platten von glänzend gelber Farbe; F. 113°; geht beim Aufbewahren, sowie durch Erwärmen unter W. in *2,4-Dibromformanilid*, $C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CHO$, vom F. 146° über. — *2,4-Dibromformylstickstoffbromid*, $C_6H_3Br_2 \cdot NBr \cdot CHO$. Hellgelbe Platten; F. 87°; liefert

beim Erhitzen *2,4,6-Tribromformanilid*, $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CHO$, vom F. 221,5°. — *2,4,6-Tribromformylstickstoffbromid*, $C_6H_2Br_3 \cdot NBr \cdot CHO$. Dicke, gelbe Prismen; F. 90°; bei erheblichem Erhitzen über den F. entstehen unter Abgabe von Brom 2,4,6-Tribromformanilid und andere Körper. — Zur Darst. des *Phenylbenzoylstickstoffbromids*, $C_6H_5 \cdot NBr \cdot COC_6H_5$, läfst man eine alkoh. Lsg. des Anilids langsam in eine stark überschüssige Lsg. von unterbromiger S. einlaufen, welche $KHCO_3$ enthält und stark gekühlt wird; Plättchen oder sehr kurze, schwach gelbliche Prismen; F. 99°; ll. in $CHCl_3$, Bzl.; wl. in PAe., Eg.; nach kurzer Zeit scheiden die Lsgg. *p-Brombenzanilid*, $C_6H_4Br \cdot NH \cdot COC_6H_5$, vom F. 204° ab. — *p-Bromphenylbenzoylstickstoffbromid*, $C_6H_4 \cdot Br \cdot NBr \cdot COC_6H_5$. Glänzende, hellgelbe, oktaëderähnliche Krystalle; F. 132—133°; aus der Eg.-Lsg. krystallisiert allmählich *2,4-Dibrombenzanilid*, $C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, vom F. 134° aus. — *2,4-Dibromphenylbenzoylstickstoffbromid*, $C_6H_3Br_2 \cdot NBr \cdot COC_6H_5$. Prismatische, nur schwach gelbliche Platten; F. 121° unter geringer Zers.; ergiebt bei $^1/_2$-stündigem Erhitzen auf 100° *2,4,6-Tribrombenzanilid*, $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot COC_6H_5$, das bei 198° schm. — *2,4,6-Tribromphenylbenzoylstickstoffbromid*, $C_6H_2Br_3 \cdot NBr \cdot COC_6H_5$. Glänzend gelbe, durchsichtige Prismen aus PAe.; F. 121°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3573—82. 8/1. [4/12. 1899.] Chem. Lab. d. St. BARTHOLOMEW's Hospital und College. London.) STELZNER.

F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und **W. H. Hurtley**, *Notizen über einige Anilide.* Die im folgenden beschriebenen halogenierten Anilide wurden teils durch Umlagerung der betreffenden Stickstoffhalogenide (vgl. das voranstehende Ref.), teils durch Acylierung der Amine dargestellt. — *p-Chlorformanilid*, $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CHO$, liefs sich durch Erwärmen von Phenylformylstickstoffchlorid, $C_6H_5 \cdot NCl \cdot CHO$, unter W. gewinnen, Platten aus W.; F. 102°. — Beim einstündigen Erwärmen von 2 Tln. 2,4-Dichloranilin mit 1 Tl. 90%ig. Ameisens. entstand *2,4-Dichlorformanilid*, $C_6H_3 \cdot Cl_2 \cdot NH \cdot CHO$, in guter Ausbeute; Nadeln aus A.; F. 154°. — *2,4,6-Trichlorformanilid*, $C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CHO$, wurde durch 60—70-stünd. Kochen von 2,4,6-Trichloranilin mit wasserfreier Ameisens. bereitet; Nadeln aus A. oder $CHCl_3$; F. 180°. — *2,4,6-Trichloracetanilid*, $C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot COCH_3$, ist leicht erhältlich durch Behandeln von in h. Essigs. gel. Acetanilid mit der berechneten Menge Hypochloritlsg. bei 60° und zweistündiges Erhitzen des hierbei resultierenden Stickstoffchlorids mit etwas Eg. auf 130°; Krystalle; F. 204°. — *2,4-Dichlorbenzanilid*, $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot COC_6H_5$, entsteht, wenn man auf in Eg. gel. Benzanilid bei 80° die berechnete Menge NaClO reagieren läfst; glänzende Nadeln aus A.; dicke Prismen aus Essigs.; F. 115°. — *2,4,6-Trichlorbenzanilid*, $C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot COC_6H_5$, stellt man am besten her durch Erhitzen von 2,4,6-Trichloranilin mit überschüssigem Benzoylchlorid in offenen Gefäfsen; glitzernde Nadeln aus Alkohol; F. 174°. — 20—30-stünd. Kochen von 2,4-Dibromanilin mit 90%ig. Ameisens. lieferte das *2,4-Dibromformanilid*, $C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CHO$; glitzernde Nadeln aus A. oder $CHCl_3$; F. 145°. — Analog wurde das *2,4,6-Tribromformanilid*, $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CHO$, gewonnen; Nadeln aus A.; F. 211,5°. — Zur Bereitung des *2,4-Dibromacetanilids*, $C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot COCH_3$, verwendet man am besten das p-Bromphenylacetylstickstoffbromid, $C_6H_4Br \cdot NBr \cdot COCH_3$, welches man unter einer kleinen Quantität W. eine Stunde auf 100° erhitzt; Prismen aus A.; F. 146°. — Bei der im übrigen gleichen Darst. des *2,4,6-Tribromacetanilids*, $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot COCH_3$, ist mehrstündiges Kochen des Stickstoffbromids mit Wasser erforderlich. — *1-Chlor-2-formnaphtalid*, $C_{10}H_6Cl \cdot NH \cdot CHO$, scheidet sich als krystallinischer Nd. ab, wenn man die berechnete Menge Hypochlorit zu in k. Ameisens. oder Essigs. gel. Formyl-β-naphtylamin fügt; Prismen aus Bzl.; F. 136°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3635—38. 8/1. [20/12. 1899.] Chem. Lab. d. St. BARTHOLOMEW's Hospital und College. London. E. C.) STELZNER.

W. R. Orndorff u. **F. A. Richmond**, *Phenylsenföl als Reagens zur Entdeckung*

alkoholischer Hydroxylgruppen. Phenylisocyanat, $C_6H_5 \cdot N{=}C{=}O$, verbindet sich sehr leicht mit Alkoholen, Phenolen und Oximen unter B. von Urethanen und mit substituiertem Ammoniak unter B. von Harnstoffderivaten, und die entstehenden Verbb. sind so leicht zu reinigen und zu analysieren, daſs darin ein vorzügliches Mittel zur Entdeckung der obengenannten Gruppen vorläge, wenn dasselbe leichter zu beschaffen oder darzustellen wäre. Der analogen Konstitution des Phenylsenföles $C_6H_5 \cdot N{=}C{=}S$ wegen versuchen nun die Vff., ob letzteres nicht zum Ersatz des Isocyanats genommen werden könne. Die Unters. zeigt jedoch, daſs es sich nur mit einsäurigen Alkoholen der Paraffinreihe, primären, sekundären und tertiären, unter B. wohl krystallisierender Thiourethane reagiert, nicht aber mit ungesättigten oder mehrsäurigen AA. und auch nicht mit Phenolen oder aromatischen AA.

Es werden folgende neue Verbb. beschrieben: *Methylphenylsulfocarbamat*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S)OCH_3$, wird durch Erhitzen von Methylalkohol mit Phenylsenföl auf 110° dargestellt. Trikline, wahrscheinlich hemiëdrische Krystalle aus A., F. 97°, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf. und Bzl. *Propylphenylsulfocarbamat*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S)OC_3H_7$. Durch Erhitzen der Komponenten am Rückfluſskühler im Wasserbad. Weiſse, trikline Nadeln aus A., F. 48°, ll. in A., Ä., Chlf. und Bzl. *Isopropylphenylsulfocarbamat*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S)OC_3H_7$. Durch zwanzigstündiges Erhitzen der Komponenten im Wasserbade. Monokline Krystalle aus A., F. 85,5°. *Isobutylphenylsulfocarbamat*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S)OC_4H_9$, wird analog dargestellt. Krystalle aus A., F. 80,5°. *Tert.-Butylphenylsulfocarbamat*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S)OC_4H_9$, wird ebenso gewonnen. Weiſse, sehr niedrig schm. Nadeln. *Isoamylphenylsulfocarbamat*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S)OC_5H_{11}$, wird analog dargestellt. Krystalle, die bei ca. 21° schm. (Amer. Chem. J. **22**. 458—72. Dezember 1899. [Juni.] Chem. Lab. der Cornell Univ.) Posner.

H. E. Armstrong, *Unterscheidung von Azo- und Hydrazoverbindungen durch Brom.* Die Natur der „Oxyazo"-Verbb. ist noch nicht völlig aufgeklärt. Die Schwierigkeit rührt daher, daſs p-Hydroxyazobenzol, die Muttersubstanz aller „Oxyazo"-Verbb., und Chinonphenylhydrazon ohne Frage isodynamisch sind. Methoden, wie die von Hantzsch und Farmer gewählten, sind daher für diese Strukturbestimmungen die einzig anwendbaren. Die Beständigkeit des Diazobenzols bei Ggw. von Brom wurde schon von Griess festgestellt. Auch Diazobenzol-p-sulfonat wird nicht, Azobenzol nur sehr langsam u. unvollkommen von Brom angegriffen. Der Stickstoff neigt zu keiner Substitution, auſser wenn er Wasserstoff gebunden enthält. Wäre Oxyazobzl. p-Hydroxyazobenzol, so sollte man erwarten, daſs es in o-Stellung zum Hydroxyl leicht bromiert würde. In der That liefert es aber ein Prod., das durch Reduktion in p-Bromanilin und Phenol übergeht, und das mit diesem leicht dargestellt werden kann. Dies ist nur vereinbar mit der Annahme, daſs es sich gegen Brom als Hydrazon verhält. Dies wird dadurch bestätigt, daſs bei der Bromierung der äthylierten Verb. dasselbe Prod. entsteht, wie beim Kuppeln von o-Bromphenol u. Diazobenzol und darauffolgender Äthylierung. Das Brom dieser Verb. wird leicht abgespalten, sowohl beim Lösen in Aceton, als auch durch schweflige Säure. Das Verhalten von überschüssigem Brom gegen Chinonhydrazon ist charakteristisch. Chinonbromphenylhydrazon wird durch dasselbe in Bromdiazobenzol und Tribromphenol, Tropäolin in Diazobenzolsulfonat und Tribromphenol gespalten. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 243 bis 244. 39/12. 1899.) Posner.

P. Cazeneuve und **Moreau**, *Über die Darstellung der Carbazide. Einwirkung der Hydrazine auf die Phenolcarbonate.* Vff. haben festgestellt, daſs die Einw. der Hydrazinbasen auf Phenolcarbonate eine ausgezeichnete Darstellungsmethode für die Carbazide ist. Es genügt dazu, die Temperatur in passender Weise je nach der Natur der Base oder des Phenolkohlensäureesters zu regulieren, und man erhält in guter Ausbeute die betreffenden Carbazide nach der Gleichung:

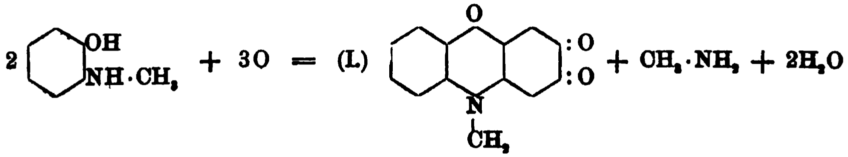
$4(R \cdot HN \cdot NH_2) + CO_3(C_6H_5)_2 = CO(NH \cdot NH \cdot R)_2 + 2(C_6H_6O \cdot NH_2 \cdot NH \cdot R)$.

Bei Anwendung von Diphenylcarbonat erhält man z. B. mit Phenylhydrazin das Carbohydrazid in einer Ausbeute von 70%. — Versetzt man 25 g Hydrazin, in 25 g H_2O gel., mit 25 g Diphenylcarbonat, so erhitzt sich das Gemisch. Beim Abkühlen erhält man das *Hydrazinphenolat*, $(C_6H_6O)_2NH_2 \cdot NH_2(C_6H_6O)_2$, weiße Blättchen, F. 63—64°, während man durch Eindampfen der wss. Lsg. im Vakuum u. Aufnehmen mit A. das *Carbazid*, $CO(NH \cdot NH_2)_2$, F. 152—153°, gewinnt.

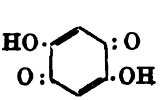
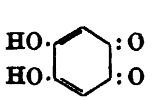
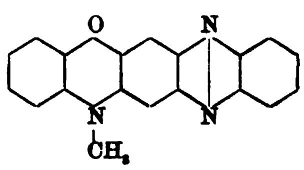
Erhitzt man 25 g Diphenylcarbonat mit 50 g Phenylhydrazin eine Stunde lang auf 160—170°, so entwickelt sich CO_2, u. die Fl. färbt sich kaum. Behandelt man die beim Abkühlen entstehende Krystallmasse mit A. und HCl, so erhält man das *Carbazid*, $CO(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, F. 169—170°. — Die sekundären, symmetrischen Hydrazine sind auf Phenolcarbonate ohne Einw. Erhitzt man aber das as. Methylphenylhydrazin (50 g) u. Diphenylcarbonat (25 g) 1 Stde. auf 160—170°, so wird das *Carbazid*, $CO[NH \cdot N(CH_3)(C_6H_5)]_2$, F. 149—150°, nicht unzers. desitllierbar, unl. in W., l. in sd. 60%igem A., l. in absol. A., Ä., Chlf., Bzl. und Nitrobenzol, erhalten. Beim Erhitzen von 28 g β-Naphtylhydrazin mit 8 g Diphenylcarbonat auf 150° (1/2 Stde.) entsteht das *Carbazid* $CO[NH \cdot NH \cdot C_{10}H_7(\beta)]_2$, l. in absol. A. und Ä. — Läfst man 2 Mol. β-Naphtylhydrazin (14 g) auf 1 Mol. Diphenylcarbonat (8 g) 3 Stdn. bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken, so bildet sich das *Urethan*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CO(NH \cdot NH \cdot C_{10}H_7)$, gelbliche Blättchen, welche unter Zers. schmelzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1254—57. [26/12.* 1899.].) HESSE.

Emil Diepolder, *Über Methyl-o-anisidin, Methyl-o-aminophenol und dessen Oxydationsprodukt* (*N-Methylphenoxazin-o-chinon*). Zahlreiche Verss. des Vf.'s, eine bequeme und zugleich ergiebige Darstellungsmethode für das *Methyl-o-aminophenol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$, aufzufinden, blieben erfolglos, so dafs es am ratsamsten erscheint, im Bedarfsfalle die Substanz, aus dem von HAUFF & Co. in den Handel gebrachten photographischen Entwickler „Ortol", welcher ein Gemisch von Hydrochinon mit schwefels. Monomethyl-o-aminophenol ist, zu isolieren. — DIEPOLDER ging anfangs vom o-Nitroanisol, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, aus, welches bei der Reduktion mit Sn + HCl ein Gemisch von o-Anisidin, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, u. *m'*-Chloranisidin, $C_6H_3(OCH_3)^1(NH_2)^2(Cl)^5$, ergiebt (REVERDIN, ECKHARD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2624; C. **99**. II. 905). Kocht man das destillierte Gemenge beider Basen mit konz. Ameisens., so entsteht ein Gemisch der Formylverbb., welches durch verd. A. getrennt werden kann. — *5-Chlor-2-formylaminoanisol*, $C_6H_3Cl(OCH_3) \cdot NH \cdot CHO$. Dünne Tafeln oder viereckige Blättchen aus 96%ig. A.; F. 177—178°; wl. in k. Bzl., Ä., h. W.; swl. in Lg. — *Formyl-o-anisidin*, $C_6H_4(OCH_3)^1(NH \cdot CHO)^2$. Nadeln aus Lg.; F. 83,5°; ll. in A., Bzl.; zll. in Ä., h. W.; wl. in Lg. — Die Methylierung letzterer Verb. nach PICTET und CRÉPIEUX (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3422; **21**. 1106; C. **88**. 248. 715) mittels CH_3J bei Ggw. von Na-Methylat verlief wenig vollständig; die Reaktionsprodd. wurden mit verd. Schwefels. gekocht und die primären und sekundären Basen dann mittels N_2O_3 getrennt; das aus der Nitrosoverbindung (O. FISCHER, TH. BEST, LIEBIG's Ann. **255**. 177) durch $SnCl_2$ + konz. HCl regenerierte *Methyl-o-anisidin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$ (35,9% der Theorie) bildete ll. Säulen; F. 33—33,5°; Kp_{46-47}. 141—143°. — Die Ausbeute an methylierter Base erreichte 45%, als das Formylanisidin nach HEPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 327) in Xylol mit Na und Jodmethyl behandelt und die Amine durch Benzolsulfochlorid getrennt wurden. — *Benzolsulfonmethyl-o-anisidin*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Glashelle Tafeln und Prismen aus Ä.-Lg.; F. 60°; ll. in A., Ä., Bzl.; zwl. in Lg.; fast unl. in W.; entsteht leicht, wenn man Jodmethyl auf Benzolsulfon-o-anisidinnatrium in methylalkoh. Lsg. reagieren läfst. — *Benzolsulfon-o-anisidin*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Treppenförmige, aus Tafeln bestehende Krystalldrusen aus 96%ig. A., welche

nach vorhergehendem Erweichen bei 89° schm., ll. in Bzl., Ä., swl. in Lg., h. W.; die Na-Verb. ist in W. ll. und wird durch konz. Alkali in Nadeln gefällt. — Die *Einwirkung von Jodmethyl auf o-Anisidin* lieferte 48% Monomethyl- und 24,1% Dimethylanisidin, neben 16,3% unveränderter Base und etwas Ammoniumjodid. — Das *o-Methoxyphenylglycin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, ist von VATER (J. pr. Ch. [2] **29**. 292) zuerst dargestellt, jedoch nicht völlig rein erhalten worden; zur Gewinnung dieser S. kondensierte der Vf. o-Anisidin mit Chloressigester, verseifte mit starker Kalilauge und fällte die alkal. Fl., nach dem Ausschütteln mit Ä., fraktioniert mit verd. Salzs.; flache Nadeln aus Bzl. oder Bzl. + A.; F. 153° unter Gasentw.; ergab bei 160° ein Gemisch von primärer und sekundärer Base. — Ein Vers., das *Methyl-o-aminophenol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$, aus der symm. Diacetylverb. des o-Aminophenols, $CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$, darzustellen, blieb erfolglos, weil diese in Xylol von Na nicht angegriffen wurde und, als zur Lsg. des Na Methylalkohol hinzugefügt und dann mit CH_3J erwärmt wurde, nach Abspaltung der Acetylgruppen sich nur o-Aminophenol nachweisen liefs. — Aus dem weiter oben beschriebenen Methyl-o-anisidin und seiner Benzolsulfonverb. bildet sich das Methyl-o-aminophenol durch Erhitzen mit rauchender Salzs. auf 170°; im ersteren Fall betrug die Ausbeute 73,4% der Theorie; das Prod. färbt sich oberhalb 80° dunkel, dann unter Verflüssigung schwarz. — Sulfat, $(HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3)_2H_2SO_4$. Säulchen aus viel A. — Nitrosoverb., $HO \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. Flache, fast weifse Nadeln aus A. + W., die sich oberhalb 100° allmählich dunkel färben und sich bei 121° unter lebhafter Gasentw. zers.; ll. in h. W., verd. k. NaOH, A. mit gelber Farbe; zwl. in Bzl.; wl. in Lg.; färbt, wie auch das Methyl-o-aminophenol selbst, Filter und Thonteller rot. — Die Oxydation des $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$, wurde anfangs, wie beim Äthyl-o-aminophenol (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 495; C. **98**. I. 935) mittels $K_2Cr_2O_7$ bewirkt, giebt aber bei Verwendung von Kaliumferricyanid in wss. Lsg. weit bessere Resultate. Das nach der Gleichung:



entstehende *N-Methylphenoxazin-o-chinon* (I.) scheidet sich aus $CHCl_3$ in dunkelroten, derben, lanzett- oder nadelförmigen Krystallen mit starkem, grünem Glanz ab; F. 212—213° unter Zers.; wl., aufser in $CHCl_3$ und Eg.; die verdd. Lsgg. erscheinen orangerot und nach Zusatz von $SnCl_2$ schön grünlich blau gefärbt; Lsg. in konz. Schwefels. dunkelrot, nach Wasserzusatz gelbrot. Durch Erwärmen mit starker Natronlauge wird die Verb. I. in Methyl-o-aminophenol und das *p-Dioxychinon* (II.)

II.  III.  IV. 

von NIETZKI und SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2374; **22**. 1654; C. **88**. 1381; **89**. II. 407) zerlegt; letzteres dürfte durch Isomerisation aus dem primär entstandenen Dioxy-o-chinon (III.) hervorgegangen sein. Bei Verss., das N-Methylphenoxazin-o-chinon aus den Spaltungsstücken wieder zu synthetisieren, entstand als Hauptprod. ein schwarzer, wl., amorpher Körper, doch liefs sich die gesuchte Verb. qualitativ nachweisen. — Monoxim, $C_{13}H_9O_2N(:N \cdot OH)$. Rotbraunes, aus mkr. Prismen und

Blättchen bestehendes Pulver, das sich bei 185° dunkel färbt und bei 200—201° unter Zers. schm.; zll. in Eg. mit gelbroter Farbe; wl. in A., $CHCl_3$, Bzl., Ä., Lg. — Erwärmt man N-Methylphenoxazin-o-chinon mit *o-Aminophenol*, so bilden sich, neben anderen Prodd. reichliche Mengen des *Triphendioxazins*:

$$C_6H_4{<}\substack{O\\N}{>}C_6H_2{<}\substack{O\\N}{>}C_6H_4,$$

von SEIDEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 138; C. **90**. I. 478); erwärmt man dagegen mit *o-Phenylendiamin* in wenig A., so erhält man das *N-Methyltriphenazinoxazin*, dem wegen seiner Beständigkeit gegen alkoh. KOH die Formel IV. zu geben sein dürfte, in welcher statt der chinoiden Doppelbindungen eine Parabindung zwischen den beiden N-Atomen angenommen ist. Aus den grünglänzenden Nadeln ihres Acetats wird durch W. die freie Base abgeschieden; orangegelbe, büschelförmige Nädelchen aus wenig A., die bei 250° schm. und bei höherer Temperatur unter teilweiser Zers. sublimieren; die gelbe, hellgrün fluoreszierende Lsg. in Bzl. wird auf Zusatz von A. orangegelb mit gelber Fluoreszenz; in Ä. ist die Base wl., in Lg. swl.; Lsg. in konz. Schwefels. oder Salzs. blau, beim Verdünnen violett; Lsg. in Eg. violettrot, auf Wasserzusatz erst bläulichrot, dann rot unter Abscheidung roter Flocken. — Läfst man nach dem Verf. von WITT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1183; C. **87**. 801) in Eg. suspendiertes N-Methylphenoxazin-o-chinon auf in wenig A. gel. *o-Aminodiphenylamin* einwirken, so färbt sich das Gemisch beim Erwärmen violettblau und scheidet auf Zusatz von W. und etwas Salzs. das *N-Methyltriphenoxazinphenylazoniumchlorid* (V. oder VI.) in bronzeglänzenden, zu Aggregaten vereinigten Nädelchen ab; in W. und A. mit violettblauer Farbe, in letzterem Solvens auch mit roter Fluoreszenz l.; Lsg. in konz. Schwefels. oder Salzs. blau, nach Wasserzusatz

$$\text{V.}\quad \begin{array}{l} C_6H_4{<}\substack{O\\N}{>}C_6H_2{<}\substack{N\\N}{>}C_6H_4 \\ \quad\;\; CH_3 \qquad\; Cl \frown C_6H_5 \end{array} \qquad\qquad \text{VI.}\quad \begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ C_6H_4{<}\substack{N\\O}{>}C_6H_2{<}\substack{N\\N}{>}C_6H_4 \\ \qquad\qquad\qquad\quad Cl \frown C_6H_5 \end{array}$$

violett. — Die freie Base, in welcher die erste Kombination eines Oxazin- mit einem Phenylazoniumring vorliegt, giebt mit Bzl. eine violettstichig rote, auf Zusatz von Lg. stark ziegelrot fluoreszierende Lsg. — Pt-Salz, $(C_{25}H_{18}N_3OCl)_2PtCl_4$. Blaue, mkr. Nädelchen; in viel h. W. mit violettblauer Farbe l. — In den Mutterlaugen des Azoniumchlorids findet sich eine zweite Base, deren Benzollsg. rein gelb ist u. nicht fluoresziert; das Chlorhydrat stellt violettglänzende blaue Nadeln dar, die in W. mit blauer, in A. mit grünlich blauer Farbe l. sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3514 bis 3528. 8/1. [6/12. 1899.] Privatlab. Regensburg.) STELZNER.

Frédéric Reverdin u. **F. Eckhard**, *Über einige Chloranisidine und über das m-Chloranisol.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 15—18. 5/1. — C. **99**. II. 905.) HESSE.

John L. Bridge u. **Wm. Conger Morgan**, *Die Äther des Isonitrosoguajakols in Beziehung auf die Raumisomerie des Stickstoffs.* Nach früheren Unterss. erschien es möglich, die Thatsache, dafs alle Oxime, bei denen Isomerien beobachtet worden sind, Derivate m-substituierter Chinone darstellen, zu einer allgemeinen Regel zu verallgemeinern. Vff. untersuchen daher das Isonitrosoguajakol, das als m-Methoxychinonoxim aufgefafst werden kann. Es wurden bei dieser Arbeit, aufser zahlreichen bekannten, auch einige neue, weiter unten beschriebene Verbb. dargestellt, aber in keinem einzigen Fall eine Isomerie beobachtet.

Benzoylisonitrosoguajakol, $C_{14}H_{11}O_4N$. Das Natriumsalz des Isonitrosoguajakols wird in wenig W. gel., mit A. versetzt u. mit Benzoylchlorid geschüttelt. Strohgelbe Krystalle aus A., F. 188°. *Benzoylisonitrosoguajakoldibromid*, $C_{14}H_{11}O_4NBr_2$. Vor-

stehende Verb. (3 g) wird in 25 ccm Chlf. gel. und 2 g Br unter Kühlung zugesetzt. Läfst sich nur durch Waschen mit w. verd. A. reinigen. Gelblichweifse Verb. vom F. 153—154°. *Benzoylmonobromisonitrosoguajakol*, $C_{14}H_{10}O_4NBr$, entsteht durch Kochen des Dibromids mit 60%/$_0$igem A. Prismen aus A., F. 178° unter Zers. (Amer. Chem. J. **22**. 484—88. Dez. [Juni] 1899. Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) POSNER.

J. Herzig und **F. Wenzel**, *Über die Carbonsäureester der Phloroglucine.* Der *Phloroglucincarbonsäuremethylester*, $(HO)_3C_6H_2 \cdot COOCH_3$, ist leicht erhältlich, wenn man trockenes phloroglucincarbons. Ag mit der 3-fachen Menge Jodmethyl 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Kurze Nadeln aus 30—40%ig. Methylalkohol; F. 166 bis 168°; ll. in A., Essigester, A.; wl. in W., Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3541—42. 8/1. [9/12. 1899.] Chem. Univ.-Lab. Wien.) STELZNER.

O. Kym, *Über die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Kaliumbenzoat und auf Acetamid.* Die leichte Umsetzung des 2,4-Dinitrochlorbenzols mit Kaliumthiobenzoat (vergl. KYM Seite 299) veranlafste den Verfasser, die in der Überschrift genannten Rkk. auszuführen. Es ergab sich hierbei, dafs die Reagenzien erst beim Zusammenschmelzen auf einander einwirken. Aus K-Benzoat u. $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ wurde durch 2—3-stündiges Erhitzen auf 180° *Benzoësäure-2,4-dinitrophenylester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, gewonnen; glasglänzende derbe Prismen u. Tafeln aus Bzl.; F. 132°; vgl. KYM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1427; C. **98**. II. 655. — Aus Acetamid entstand nach 10-stündiger Einwirkung bei 200—210° *2,4-Dinitranilin*, $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$, und als dem Gemisch (zur Verhinderung der verseifenden Wirkung der abgespaltenen Salzs.) Na-Acetat zugefügt wurde, *2,4-Dinitrophenol*, $C_6H_3(NO_2)_2OH$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3539—40. 8/1. [9/12. 1899.] Univ.-Lab. Zürich.) STELZNER.

Emil Fischer, *Über die Spaltung racemischer Verbindungen in die aktiven Komponenten.* Von W. MARCKWALD u. MC KENZIE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2130; C. **99**. II. 802; vgl. auch WALDEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2703; C. **99**. II. 904) ist die Beobachtung gemacht worden, dafs die *d*-Mandels. mit dem *l*-Menthol rascher zum Ester zusammentritt, als die *l*-S.; der Vf. bestreitet nun, dafs hierdurch eine „prinzipiell neue“ Methode zur Spaltung von Racemkörpern gegeben sei, und erinnert an seine Untersuchungen über das Verhalten der künstlichen Glucoside gegen Emulsin und das Enzym der Hefe, in deren Verlauf er z. B. nachgewiesen hat, dafs das *β*-Methylglucosid der *d*-Glucose von Emulsin leicht, das der *l*-Glucose dagegen nicht gespalten wird. Da nun die Enzyme nichts anderes seien, als, wenn auch komplizierte, chemische Agenzien, so fielen die Spekulationen von MARCKWALD und MC KENZIE in den Rahmen der Ideen, welche er bereits 1894 (Ber Dtsch. chem. Ges. **27**. 2992; C. **94**. II. 1044) entwickelt u. neuerdings (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 60; C. **98**. II. 1177) weiter ausgebaut hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3617—19. 8/1. [23/12. 1899.] I. Chem. Sekt. Berlin.) STELZNER.

Walter J. Elliott, *Die Einwirkung von Chloroform und Kaliumhydrat auf o-Amidobenzoësäure.* Behandelt man o-Amidobenzoës. mit Chlf. u. KOH u. säuert mit Essigs. an, so erhält man mit Phenylhydrazin, bezw. Semicarbazid, das Phenylhydrazon oder Semicarbazon einer Aldehydo-o-amidobenzoës. In freiem Zustande konnte die S. nicht erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 243. 30/12. 1899.) POSNER.

Adolf Baeyer, *Ortsbestimmung in der Terpenreihe.* (*24. Vorläufige Mitteilung.*) *Über ε-Laktone.* Bisher wurde angenommen, dafs nur *γ*- oder *δ*-Oxyss. Laktone bilden. Die erste Ausnahme von dieser Regel bildet die von BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1954; C. **97**. II. 732) beschriebene *β*-Laktons. der gem. Dimethyläpfels. Die von EUGEN ÖHLER (Ber. Dtsch. chem Ges. **29**. 27; C. **96**. I.

547) gemachte Annahme von der Existenz eines ε-Laktons in der Terpenreihe hat sich, wie untenstehend bewiesen wird, als richtig erwiesen. Die von ÖHLER untersuchte Substanz ist ein ε-Lakton, welches alle Eigenschaften eines γ- oder δ-Laktons hat. Die Regel über die Laktonbildung muſs also dahin erweitert werden, daſs auch ε-Oxyss. Laktone geben können.

Mit Otto Seufert, *Über das ε-Lakton der 2,6-Dimethyloktan-3-olsäure.* Die von ÖHLER dargestellte 2,6-Dimethyloktan-3-olsäure existiert in zwei geometrisch isomeren Formen, ebenso das aus dieser Oxys. darstellbare ε-Lakton. Beide Formen lassen sich durch Oxydation in die ursprüngliche Ketonsäure zurückführen. Die nach den Angaben von BAEYER und ÖHLER (l. c.) dargestellte *2,6-Dimethyloktan-3-olsäure* spaltet bei mehrfacher Dest. im Vakuum (20 mm) bei 130° W. ab, wobei das ε-Lakton der S. entsteht. Durch Behandeln des Destillates mit verd. Na_2CO_3-Lsg. läſst sich das Lakton von der nicht umgewandelten Oxys. (ca. 10% des Destillates) trennen. Bei der eingehenden Unters. erwies sich das Destillat, Kp_{17}. 128—130°, das rohe ε-Lakton der 2,6-Dimethyloktan-3-ols., als ein Gemenge von zwei Modifikationen. Die eine Modifikation hatte den F. 47°, war unl. in W. und verd. Na_2CO_3-Lsg., beständig gegen $KMnO_4$. Die zweite Modifikation, Kp_{12}. 135°, erstarrte in Kältemischung und schm. bei +8—10° wieder, war unl. in W. und verd. Na_2CO_3-Lsg., gegen $KMnO_4$ in alkoh. Lsg. beständig. — Durch längeres Kochen des Laktons, F. 47°, mit NaOH und Ansäuern wird die 2,6-Dimethyloktan-3-ols., weiſse Nadeln, F. 65°, wl. in Lg. und in W., ll. in verd. Sodalsg., erhalten. — Die niedrigschm. Modifikation des Laktons giebt eine ölige Dimethyloktan-3-ols., welche auch beim Impfen mit der kryst. S. nicht erstarrt. — Das Ag-Salz dieser S., $C_{10}H_{19}O_3Ag$, krystallisiert gut.

Bei der Oxydation der kryst. u. der öligen Dimethyloktan-3-ols. mit Dichromat u. H_2SO_4 bei 60—70° wurde aus beiden Modifikationen dieselbe Ketons. erhalten. Die Isomerie der beiden Oxyss. und der beiden Laktone scheint daher durch das Hinzukommen eines neuen, as. C-Atoms bedingt zu sein:

Ketosäure: $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{*}{C}H(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Oxysäure: $(CH_3)_2CH \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{*}{C}H(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Lakton: $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO$.
O———————————————|

Die Unters. der optischen Aktivität ergab über diesen Punkt indes keine Aufklärung. Das Drehungsvermögen war (auf 10%ige Lsg. in absol. Ä. im 10 ccm-Rohr berechnet) beim Gemisch der beiden Laktone: —2° 0′, bei dem Lakton, F. 8—10°, —2° 18′ u. bei dem Lakton, F. 47°, —1° 20′. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3619—24. 8/1. [27/12. 1899]. München. Akad. d. Wissensch.) HESSE.

Adolf Baeyer und **Victor Villiger**, *Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone.* Das von CARO (Z. angew. Ch. **1898**. 845; C. **99**. II. 190) eingeführte Reagens ist in seiner Wirkung dem Hydroxylamin ähnlich. Äthylalkohol wird nicht angegriffen, dagegen werden die meisten Ketone davon oxydiert, u. zwar haben die Oxydationsprodd. eine Konstitution, welche der BECKMANN'schen Umlagerung der Oxime entspricht. Menthon und Tetrahydrocarvon werden von dem CARO'schen Reagens glatt in ε-Lakton übergeführt. Das Ketocyklohexan verhält sich analog, u. der Campher giebt Campholid (HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 293; C. **96**. I 650) und auſserdem ein neues Lakton, $C_{10}H_{16}O_4$. Mit Aceton giebt das Reagens ein Superoxyd, welches dieselbe Zus. u. ähnliche Eigenschaften wie das Acetonsuperoxyd von WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2265; C. **95**. II. 715) hat, aber einen höheren F. zeigt. Beide Verbb. sind jedenfalls Polymere des ein-

fachen Acetonsuperoxyds. Man mufs auch annehmen, dafs bei der Einw. des CARO'schen Reagens auf die übrigen Ketone zuerst Superoxyde entstehen, welche aber sich nicht in polymere Modifikationen, sondern in Laktone umlagern. Wenn man annimmt, dafs bei der BECKMANN'schen Umlagerung sich aus dem Oxim zuerst eine isomere, dem Superoxyd entsprechende Form bildet, so läfst sich die Ähnlichkeit der Umwandlung der Ketone in Laktone bei der Einw. des CARO'schen Reagens mit der BECKMANN'schen Umlagerung durch folgende Formeln darstellen:

BECKMANN'sche Umlagerung:

$$CH_3\cdot \underset{\overset{\|}{N}OH}{C}\cdot CH_3 \longrightarrow CH_3\cdot \underset{O\!-\!NH}{C}\cdot CH_3 \longrightarrow CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3,$$

Umlagerung des Superoxyds:

$$CH_3\cdot \underset{O\!-\!O}{C}\cdot CH_3 \longrightarrow CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_3.$$

Experimentelles. Das CARO'sche Reagens kommt in drei Formen zur Anwendung: 1. Trockenes Reagens: 11 g konz. H_2SO_4 u. 10 g Kaliumpersulfat werden verrieben, nach 10 Min. nochmals mit 30 g gepulvertem K_2SO_4 bis zum trockenen Pulver zerrieben. — 2. Flüssiges Reagens: Das Persulfat wird mit 3 Tln. konz. H_2SO_4, welche mit 1 Mol. H_2O versetzt ist, verrieben. — 3. Verdünntes Reagens: 11 g konz. H_2SO_4, 10 g Kaliumpersulfat werden verrieben und mit Eis auf 50 ccm gebracht. — *Menthon.* Trockenes CARO'sches Reagens (aus 38 g Kaliumpersulfat dargestellt) wird mit Eisw. abgekühlt und allmählich mit 15 g Menthon versetzt. Temperatur: unterhalb + 20° C. Die bei dieser Operation erhaltenen 9 g Substanz, welche weder durch Na_2CO_3, noch NaOH gel. werden, ergeben nach der Abdestillation des unveränderten Menthons Krystalle des bei 46—48° schm. ε-Laktons (Formel I.) (vergl. vorst. Ref.). Nachweis durch Umwandlung in die entsprechende Oxysäure u. Oxydation derselben zur Ketonsäure.

Tetrahydrocarvon. 20 g Tetrahydrocarvon ergaben bei der Behandlung mit trockenem CARO'schem Reagens (aus 50 g Persulfat) 15 g alkaliunlösl. Öl, aus welchem reichliche Mengen des bisher unbekannten *ε-Laktons der 5-Isopropylheptan-2-olsäure*, $C_{10}H_{18}O_2$ (Formel II.), Kp_{21}. 155,5—156°, gewonnen werden, welches beim Verseifen in eine kryst. Oxys. übergeht. Durch Behandeln mit Kaliumdichromat und H_2SO_4

$$\text{I.}\quad CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\cdot O\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_3H_7\end{matrix}\qquad\qquad \text{II.}\quad CH_3\cdot CH<\begin{matrix}O\cdot CO\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_3H_7\end{matrix}$$

giebt diese Oxys. eine Ketons., welche mit der von ÖHLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 27; C. 96. I. 547) durch Oxydation von Tetrahydrocarvon erhaltenen Ketons. identisch ist. — Bei der Oxydation des *Camphers* wurde das Reagens in flüssiger Form benutzt. Das bei diesem Vers. erhaltene *Campholid*, $C_{10}H_{16}O_2$, wurde dadurch gereinigt, dafs es durch Behandlung mit Eg.-HBr in *Bromcampholsäure*, $C_{10}H_{17}BrO_2$, Tafeln, F. 177° unter Gasentw., übergeführt und aus dieser gebromten S. durch Schütteln der äth. Lsg. derselben mit alkoh. KOH regeneriert wurde. Das so erhaltene, aus w. Lg. umkrystallisierte Campholid krystallisiert in sechsseitigen Tafeln, F. 210—211°, ist flüchtig mit Wasserdämpfen, giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ glatt Camphersäure. — In den Mutterlaugen des Campholids wurde ein höheres Oxydationsprod. des Camphers, ein *Lakton*, $C_{10}H_{16}O_4$, grofse Tafeln (aus W.), F. 189 bis 191°, wl. in Ä., aufgefunden.

Aceton giebt beim Behandeln mit dem trockenen Reagens eine *Verbindung* $C_3H_6O_2$, welche die Zus. des Acetonsuperoxyds zeigt, rechtwinklige Prismen (aus w. Essigäther), F. 132—133°, explodiert beim Schlag, sublimiert im Reagensrohr, ist be-

ständig gegen Reagenzien. — Bei der Oxydation von *Terpineol* mit dem verdünnten Reagens entsteht *Trioxyhexahydrocymol* (WALLACH, LIEBIG's Ann. **275**. 150; C. **93**. II. 444). Das Reagens wirkt also auf Terpineol wie verd. $KMnO_4$-Lsg. ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3625—33. 8/1. [27/12. 1899]. München. Akad. d. Wissensch.)

HESSE.

A. Haller u. **P. Th. Müller**, *Über die Molekularrefraktion, Molekulardispersion und das molekulare Drehungsvermögen einiger Alkylcampher.* Werden die *Alkylidencampher* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1370; C. **99**. II. 116) in alkoh. Lsg. mit Na-Amalgam reduziert, so entstehen die *Alkylcampher*. Die Beziehungen dieser beiden Körperklassen werden durch die Formeln:

$$C_8H_{14}<\overset{C\,:\,CH\cdot R}{\underset{CO}{|}} \quad \text{und} \quad C_8H_{14}<\overset{CH\cdot CH_2\cdot R}{\underset{CO}{|}},$$

in welchen $R = C_6H_5$, $C_6H_3O_2CH_2$, $C_6H_4\cdot C_3H_7$ und $C_6H_4\cdot OCH_3$ ist, dargestellt. Vff. haben die in der Überschrift angegebenen Eigenschaften der verschiedenen Alkylcampher ermittelt u. teilen die erhaltenen Resultate in einer gröfseren Tabelle mit. Das molekulare Drehungsvermögen der verschiedenen Alkylcampher bei 20° ist folgendes: *Benzylcampher* (im Original steht Benzylidencampher, doch ergiebt sich aus der Arbeit, dafs dieses ein Druckfehler sein mufs. Der Ref.), $[\alpha]_D$ = 181,82 bis 183,08°. — *Piperonylcampher* (auch hier steht Piperonylidencampher. Der Ref.), $[\alpha]_D$ = 133,74°. — *Cuminylcampher*, $[\alpha]_D$ = 89,25°. — *Äthylsaligenylcampher*, $[\alpha]_D$ = 102,69°. — *m-Methoxybenzylcampher*, $[\alpha]_D$ = 127,36°. — *p-Methoxybenzylcampher* (*Anisylcampher*), $[\alpha]_D$ = 95,43°.

Aus den übrigen Bestimmungen der Vff. betreffs der Refraktion und Molekulardispersion ergiebt sich, dafs die Übereinstimmung der ermittelten Werte mit den nach BRÜHL's und CONRADY's Zahlen berechneten Werten eine genügende ist. Die früher für die Alkylidencampher ermittelten Anomalien rühren also von der Doppelbindung her, welche das Camphermolekül mit dem Aldehydrest verbindet. — Was das molekulare Drehungsvermögen anbetrifft, so ergiebt sich aus obigen Werten, dafs dasselbe bedeutend kleiner als das der Alkylidencampher ist. Es ist aber immer noch höher als das des Camphers u. derjenigen seiner Verbb., welche keine Doppelbindung enthalten. Diese Verminderung des molekularen Drehungsvermögens könnte indessen durch die B. von racemischen Verbb. seine Erklärung finden, da in der Gruppe —*CH—CH_2R das mit einem * bezeichnete C-Atom infolge der Hydrierung asymmetrisch geworden ist. Die Moleküle der Alkylidencampher enthielten dann also zwei as. C-Atome, infolgedessen wären vier Modifikationen wie beim Borneol möglich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1005—8. [11/12.* 1899.].)

HESSE.

G. Blanc, *Einwirkung des Aluminiumchlorids auf das Camphersäureanhydrid.* Vf. setzt eingehender auseinander, wie die bei der Einw. von $AlCl_3$ auf Camphersäureanhydrid bei der Darst. von Isolauronols. gewonnenen Nebenprodd. (vgl. S. 199) aufgearbeitet wurden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 27—32. 5/1. Paris. Fakultät der Wissensch.)

HESSE.

G. Krämer u. **A. Spilker**, *Notiz über Harzöl.* In ihrer Abhandlung über das Diatomeenwachs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2940; C. **99**. II. 1138) haben die Vff. ein Öl beschrieben, dafs sie aus dem Kolophoniumharz durch Dest. erhielten, u. dem sie, unter Zugrundelegung der MALY'schen Formel, $C_{44}H_{64}O_5$, für die Abiëtins., die Formel $C_{42}H_{62}$ gaben. Ersetzt man die MALY'sche Abiëtinsäureformel durch die neuere $C_{19}H_{28}O_2$ von G. GOLDSCHMIDT und MACH (Monatshefte f. Chemie **14**. 186; **15**. 627), so ergiebt sich für das *Harzöl* die Zus. $C_{18}H_{28}$. Auf letztere passende Werte wurden jetzt auch bei der Molekulargewichtsbestimmung gefunden; die früher er-

mittelten Analysenzahlen stehen mit beiden Formeln annähernd im Einklang (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3614. 8/1. [15/12. 1899.] Berlin-Erkner.) Stelzner.

P. Friedländer, *Über die Umlagerung von 1,8- und 1,5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosonaphtole.* Wie C. Graebe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2876; C. **99**. II. 1122) hat sich auch der Vf. mit den Prodd. beschäftigt, welche bei der Einw. von rauchender Schwefels. auf 1,8- u. 1,5-Dinitronaphtalin entstehen; er ist, wie Graebe, der Ansicht, dafs die neuen Körper 8-, bezw. *5-Nitro-1,4-nitrosonaphtole* sind. Bei der Darst. derselben ist es vorteilhaft, die Rk. nicht bis zur völligen Alkalilöslichkeit der Substanzen zu führen, da hierdurch die Ausbeute durch B. von Sulfoss. verringert wird. Diese Sulfoss. sind in W. ll.; beim Erwärmen mit Salpeters. liefern sie dieselben Trinitronaphtole wie die Nitrosonitronaphtole; sie sind daher wohl als 8-, bezw. *5-Nitro-1,4-nitrosonaphtol-2-sulfosäure*, $(NO_2)(NO)C_{10}H_4(OH)(SO_3H)$, aufzufassen. — Von den beiden Nitrosonitronaphtolen hat der Vf. noch die Benzoylverbb. bereitet; 1,5-Derivat: Gelblich-weifse, wl. Nadeln aus Xylol; F. 194°; das 1,8-Derivat schm. bei 210°. — Durch vorsichtige Behandlung mit alkal. Ferricyankaliumlsg. geben die Nitrosonitronaphtole Dinitronaphtole, deren K-Salze sich in glänzenden, metallisch schimmernden Blättchen abscheiden. — *4,5-Dinitro-α-naphtol*, $(NO_2)_2C_{10}H_5 \cdot OH$. Strohgelbe, in W. wl., sonst ll. Nadeln; F. 230°. — Das diesem sehr ähnliche *4,8-Dinitro-α-naphtol* schm. bei 135°. — Die beiden Dinitro-α-naphtole besitzen nur geringe Farbstärke, dagegen färben die aus ihnen durch Nitrierung hervorgehenden Trinitronaphtole in saurem Bade Wolle intensiv naphtolgelbartig an. — Das bei der Reduktion der 1,5-Nitrosonitroverb. entstehende *1,5-Diaminonaphtol*, $(NH_2)_2C_{10}H_5 \cdot OH$, färbt sich mit $FeCl_3$ in der Kälte tief blau, beim Erwärmen rot unter Oxydation zu *8-Amino-α-naphtochinon*, $NH_2 \cdot C_{10}H_5O_2$; Krystalle aus Eg.; F. ca. 180° unter Zers.; das aus konz. Schwefels. fast farblos krystallisierende Sulfat wird von W. unter Rotfärbung zerlegt. — Löst man *1-Mononitronaphtalin* in 4—5 Tln. konz. Schwefels. u. nitriert unter Kühlung mit der berechneten Menge Salpeterschwefels. (1 Tl. HNO_3 der D. 1,4 und 2 Tle. H_2SO_4), so entstehen ausschliefslich 1,5- u. 1,8-Dinitronaphtalin; die Angabe des DRP. 96227 der Höchster Farbwerbe (C. **98**. I. 1224), dafs sich hierbei auch das 1,3-Isomere bildet, beruht auf einem Irrtum. Die beiden Dinitronaphtaline lassen sich durch Pyridin oder konz. Schwefels., in welchen Solvenzien die 1,5-Verb. schwerer l. ist, trennen. Durch Weiternitrieren der 1,8-Verb. entsteht *1,3,8-Trinitronaphtalin*, $(NO_2)_3C_{10}H_5$, Nadeln vom F. 218°, welches in k. Bisulfit oder $(NH_4)_2SO_3$ unverändert l. ist, beim Erwärmen jedoch zu einer Aminosulfos. reduziert wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3528—32. 8/1. [8/12. 1899.] K. k. technolog. Gew.-Mus. Wien.)

Stelzner.

S. E. Boorsma, *Ourangin, das Glucosid von Ouranga amara Juss.* (Schlufs von **99**. II. 1125.) Dem *Ourangaegenin* (l. c.) kommt nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{30}H_{42}O_7$ zu. Methoxylgruppen konnten nicht nachgewiesen werden. Ourangin wirkt nicht oder nur sehr wenig toxisch. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **11**. 366—71. 24/12. [Juni] 1899. Utrecht.) Muhlert.

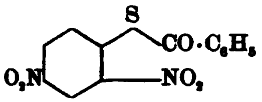
A. W. Gilbody und **W. A. Perkin jun.**, *Über Brasilin und Hämatoxylin.* (*3. Teil.*) In einer früheren Arbeit (Proceedings Chem. Soc. **15**. 27; C. **99**. I. 750) wurde aus Brasilin eine S. von der Zus. $C_{15}H_{18}O_6$ und F. 155° (im zitierten Referat als Lakton bezeichnet) erhalten. Diese gab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine zweibasische S. vom F. 200—203°, welche sich beim Erhitzen mit Salzs. auf 160° unter B. von Catechol zersetzte. Die weitere Unters. zeigte, dafs diese S., für welche zuerst die Formel $C_{10}H_{10}O_3(COOH)_2$ angenommen wurde, in Wirklichkeit Metahemipins. ist, welch' letztere durch Überführung in das Anhydrid u. Äthylimid identifiziert wurde. Auch Tetramethylhämatoxylin giebt bei der Oxydation mit Chroms. beträchtliche Mengen Metahemipins., was beweist, dafs Hämatoxylin und

Brasilin Derivate des Catechols sein müssen. Da dies Resultat nicht übereinstimmt mit einer früheren Beobachtung (R. Meyer, Ber. Dtsch chem. Ges. 12. 1393), daſs auch bei der Dest. von Hämatoxylin Pyrogallol u. Resorcin entstehen, wurden diese Verss. wiederholt und wiederum Pyrogallol, jedoch keine Spur von Resorcin gefunden. Hieraus folgt, daſs Brasilin ein Derivat des Resorcins u. Catechols, Hämatoxylin ein Derivat des Pyrogallols und Catechols ist. Die B. von Metahemipina sowohl aus Brasitin als auch aus Hämatoxylin bedingt eine Veränderung der früheren Formeln. Der F. von *Tetramethylhämatoxylin* ist 183—186° unter Zers. (nicht 170°). (Proceedings Chem. Soc. 15. 241. 30/12. 1899.) Posner.

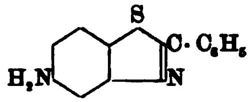
R. Marquis, *Über das Benzoylfurfuran.* Ein Teil der vorliegenden Arbeit wurde bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 111; C. **99**. II. 368) mitgeteilt. Die dort beschriebenen Verbb. wurden in der Absicht dargestellt, um durch Isomerisation des Benzoylfurfuranoxims zum Benzoylfurfuranamid zu gelangen. Durch Spaltung dieser Verb. hätte man das Furfuranamin, dessen Darst. von Freundler (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 419; C. **97**. I. 1023) vergeblich versucht worden ist, erhalten können. Als aber 2 g *Benzoylfurfuranoxim* in Chloroformlsg. mit 1 Mol. PCl_5 behandelt wurden, entstand nur *Brenzschleimsäureanilid* und nicht die erwartete Verb. — Zu der früheren Arbeit (l. c.) sind noch folgende Daten nachzutragen: *Benzoylfurfuran*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_4H_3O$, Kp_{760}. 285°. — *Phenylfurfurylamin*, $C_4H_3O \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$, D^{19}. 1,0198. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 32—35. 5/1. Paris. Fakultät der Wissensch.) Hesse.

O. Kym, *Zur Kenntnis einiger amidierter α-Phenylbenzthiazolderivate.* Im Anschluſs an seine Arbeiten über analoge Verbb. der Benzoxazol- und Benzimidazolreihe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1427. 2178; C. **99**. II. 102. 655) hat der Vf. die folgenden Substanzen dargestellt: Durch Eintragen von Benzoylchlorid in eine kalte, alkoh., mit H_2S gesättigte Lsg. von KOH wurde *Kaliumthiobenzoat*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot SK$, leicht erhalten; mit 2,4-Dinitrochlorbenzol setzte sich dasselbe in A. leicht zum *Thiobenzoësäure-2,4-dinitrophenylester* (I.) um. Dieser Ester scheidet sich aus Aceton + W. in hellgelben Nadeln vom F. 111—112° ab, die $^1/_2$ Mol. H_2O enthalten; erhitzt man bei seiner Darst. die alkoh. Lsg. bis zum Sieden, so bilden sich als Nebenprod. bis zu 50% *Tetranitrodiphenyldisulfid*, $[(NO_2)_2^{2,4} \cdot C_6H_3 \cdot S—]_2$, ein gelbes, krystallinisches, in Aceton unl. Pulver. — Reduziert man den Ester nach der Methode von

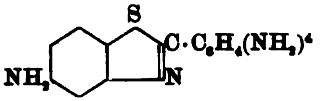
I.



II.



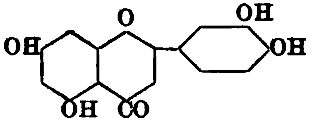
III.



Nietzki (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 539; C. **97**. I. 756), so bilden sich auch bei sehr vorsichtigem Arbeiten nur etwa 20% des gesuchten *α-Phenyl-m-aminobenzthiazols* (II.); gelblichgrüne Blättchen aus verd. Aceton oder A.; F. 201—202°; zwl. in h. A., leichter in h. $CHCl_3$; wl. in Ä.; sämtliche Lsgg. fluoreszieren gelblich-grün; das krystallisierte Sulfat ist wl. — Die geringe Ausbeute wird bedingt durch die gleichzeitige Entstehung eines bei 216—217° schm. Nebenprod. (grünliche Nadeln aus viel W.), welches beim Kochen mit Sn + konz. Schwefels. glatt in das Aminothiazol (II.) übergeht. — Acetylverb., $C_{15}H_{12}ON_2S$. Glänzende Nadeln aus verd. A.; F. 192 bis 193°; die alkoh. und äth. Lsgg. fluoreszieren schwach violett. — *p-Nitrothiobenzoësäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$. Das K-Salz, glänzende, messinggelbe Blättchen aus A., entsteht leicht aus p-Nitrobenzoylchlorid und alkoh. KSH; die freie S. scheidet sich aus sehr verd. Salzs. in gelblich-weiſsen Nadeln ab, welche zwischen 90—95° schm. u. durch wenig $FeCl_3$ zum *p-Nitrothiobenzoësäuredisulfid*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S—)_2$

oxydiert werden. Glänzende, gelblich-weifse Blätter aus Aceton + W., die bei 182 bis 183° schm. und von alkoh. KOH bei etwa 50° glatt zur obigen Nitrothiobenzoësäure aufgespalten werden. — Der *2.4-Dinitrophenylester* der letzteren, $(NO_2)_2C_6H_3\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, scheidet sich aus wss. Aceton oder Eg. in blafsgelben, glänzenden Blättchen ab, die 1 Mol. H_2O enthalten und bei 139—140° schm.; die Reduktion führte zum *α-Phenyl-m-p'-diaminobenzthiazol* (III.). Gelbe, glänzende Nadeln aus wss. Aceton oder A.; F. 237—238°; die gelbe Acetonlsg. fluoresziert stark gelblichgrün; in verd. Salzs. mit intensiv gelbes Farbe l. — Symmetrisches Diacetylprod., $C_{17}H_{15}O_2N_3S$, durch Übergiefsen der Base mit Essigsäureanhydrid dargestellt; rötlichweifse, glänzende Nädelchen aus verd. A.; F. 272—273°; die alkoh. und äther. Lsg. fluoreszieren stark rötlich-violett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3532—38. 8/1. [9/12. 1899.] Univ.-Lab. Zürich.) STELZNER.

A. G. Perkin, *Luteolin. III.* Nach früheren Unterss. ist Luteolin, $C_{15}H_{10}O_6$, *Tetrahydroxyflavon*. Es liefert bei energischer Einw. von Kali Phloroglucin u. Pyrokatechus. Jetzt wird nachgewiesen, dafs bei milderer Behandlung aufser Phloroglucin eine Verb. $C_8H_8O_5$ entsteht. Dieselbe giebt mit geschmolzenem Kali Pyrokatechus. und ist nach ihren Eigenschaften (farblose Nadeln, F. 115—116°) identisch mit *Acetylkatechol*, $CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. Dies bestätigt die vom Vf. aufgestellte Formel u. entspricht der Zers. des Chrysins, $C_{15}H_{10}O_4$, und Apigenins, welche Phloroglucin und Acetophenon, bezw. p-Hydroxyacetophenon liefern.

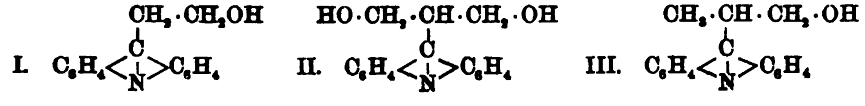


Durch partielle Methylierung entsteht aus Luteolin ein Dimethyläther. Farblose Nadeln, F. 227—229°. Derselbe ist fast ohne Farbkraft und giebt mit Alkali Isovanillins. Dies zeigt, dafs der Wau aufser Luteolin noch kleine Mengen eines zweiten Farbstoffes enthält. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 242—43. 30/12. 1899.) POSNER.

Wilhelm Königs, *Über die Einwirkung von Aldehyden auf solche Chinolinderivate, welche eine Methyl- oder Methylengruppe in α- oder γ-Stellung enthalten.* α- und γ-Homologe des Pyridins u. Chinolins reagieren mit Aldehyden gewöhnlich in der Art, dafs sich aus je 1 Mol. der letzteren u. der Base zunächst Alkine, z. B. $C_5H_4N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$, bilden, welche dann unter Abspaltung von W. in Alkylidenverbb., z. B. $C_5H_4N\cdot CH:CH\cdot CH_3$, übergehen. Kondensationsprodd. aus 1 Mol. Aldehyd u. 2 Mol. Base stellte zuerst LADENBURG (Ber. Dtsch. chem Ges. **21**. 3099; C. **88**. 1618) her, welcher aus α-Pikolin, Formaldehyd und $ZnCl_2$ bei 280—290° das Dipikolylmethan, $CH_2(CH_2\cdot C_5H_4N)_2$, bereitete. Den Verbb. von diesem Typus hat KÖNIGS jetzt das Benzylidendichinaldin u. -dilepidin angereiht. — In seinen früheren Veröffentlichungen über die Einw. des Formaldehyds auf γ- und α-Methylchinolin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2364; **32**. 223; C. **98**. II. 1136; **99**. I. 624) hat der Vf. bereits nachgewiesen, dafs sich in der Methylgruppe des Lepidins nur zwei, in der des Chinaldins dagegen alle drei H-Atome durch Methylol, $\cdot CH_2\cdot OH$, ersetzen lassen. Die hier bei Methylgruppen konstatierten Unterschiede wiederholen sich, wie jetzt gefunden wurde, auch bei Methylengruppen: Benzyllepidin nimmt nur einen, Benzylchinaldin dagegen zwei Methylolreste auf. Hierbei ist es nicht von Bedeutung, ob die beiden β-Kohlenstoffatome besetzt sind, bezw. einem Benzolring angehören, denn von den *ms*-Alkylakridinen nimmt das Methylderivat zwei, das Äthylderivat einen Formaldehydrest auf; dagegen scheint im Chinaldin die Zahl der durch Methylol vertretbaren H-Atome um eins verringert zu werden, wenn das benachbarte β-Kohlenstoffatom mit einem Alkyl verbunden wird. — Die Lepidinderivate Cinchonin und Conchinin reagieren nicht mit Formaldehyd; dagegen lassen sich die zuge-

hörigen Desoxybasen mit je 1 Mol. dieses Aldehyds kondensieren. Dies deutet darauf hin, dafs die genannten Alkaloide die Gruppierung $C_9H_6N\cdot CH(OH)\cdot C\cdot$, die Desoxybasen aber den Komplex $C_9H_6N\cdot CH_2\cdot C\cdot$ enthalten. — Das Papaverin, welches am Isochinolinkern eine reaktionsfähige α-Methylengruppe trägt, setzt sich mit Formaldehyd gleichfalls um und liefert, unter Austritt von W., eine ihrer Konstitution nach noch nicht aufgeklärte, vorläufig als Methylenpapaverin bezeichnete Base.

Benzylidendichinaldin und *Benzylidendilepidin*, $C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot C_9H_6N)_2$, bilden sich durch etwa dreistündiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. der Methylchinoline und etwas $ZnCl_2$ auf 150—160°, neben geringen Mengen der schon bekannten, aus äquimolekularen Mengen der Reagenzien hervorgehenden Verbb., deren Chlorhydrate in alkoh. Salzs. leichter l. sind. — Das Benzylidendichinaldin ist ein in W. swl., in A., Ä. etc. ll. Harz; beim Erhitzen mit Benzaldehyd liefert es Benzylidenchinaldin, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_9H_6N$. — Chlorhydrat, $C_{27}H_{22}N_2\cdot 2HCl$. Täfelchen aus alkoh. Salzs., die unscharf gegen 156° unter Gasentw. schm.; zll. in W.; wl. in verd. Salzs.; swl. in A. — Nitrat und Sulfat. Wl. Krystalle. — Pt-Salz, $C_{27}H_{22}N_2\cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$. Gelbe Säulchen, die gegen 240° unter Zers. schm.; swl. in verd. Salzs. — Benzylidendilepidin. Prismen aus Sprit, welche unscharf bei 110—127° unter Gasentw. schm.; ll. in Bzl.; die Salze sind wl. und krystallisieren gut. — Chlorhydrat, $C_{27}H_{22}N_2\cdot 2HCl + 2H_2O$. Konzentrisch angeordnete Nadeln oder Prismen aus verd. Salzs. — Pt-Salz, $C_{27}H_{22}N_2\cdot H_2PtCl_6 + 6H_2O$. Hellgelbe, wl., krystallinische Flocken, die bei 265° noch nicht schm. — *Benzylmethylollepidin*, $C_9H_6N\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, aus Benzyllepidin durch 45-stündiges Erhitzen mit 40%ig. Formaldehydlsg. im Wasserbade dargestellt; zugespitzte Prismen aus Bzl. oder A., die gegen 150° schm.; zll. in A., schwerer in Bzl., Essigester; wl. in Lg. — Pt-Salz, $(C_{18}H_{17}ON\cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbrote, blätterige Krystallm.; F. 234° unter Zers.; swl. in verd. Salzs.; kl. in A. — *Benzylmonomethylolchinaldin*, $C_9H_6N\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, und *Benzyldimethylolchinaldin*, $C_9H_6N\cdot C(CH_2\cdot OH)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, entstehen nebeneinander beim 38-stündigen Erhitzen von (5 g) Benzylchinaldin mit (20 ccm) 40%iger Formaldehydlsg. im Wasserbade; fügt man zu ihrer alkoh. Lsg. Oxals., so fällt das saure Oxalat der Monomethylolbase in Nadeln aus. Letztere selbst scheidet sich aus Ä. in Prismen oder Täfelchen ab; F. 113—114°; ll., auch in Lg. — Die Dimethylolbase krystallisiert aus Sprit in Säulen vom F. 141—142°. — Saures Oxalat. Krystalle aus W. — Chlorhydrat, $C_{19}H_{19}O_2N\cdot HCl$. Krystallpulver, das nach vorhergehendem Sintern gegen 185° schm. und sich bei etwa 190° unter Gasentw. zers. — Bei längerem Erhitzen mit Chloral

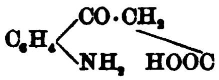
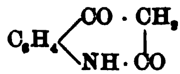
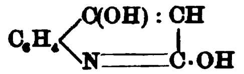


liefert das Benzylchinaldin ein aus Sprit oder Bzl. krystallisierendes, bei 173° schm. Prod. — Das von A. Bernthsen und Mühlert (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1541; C. **87**. 907; Liebig's Ann. **224**. 35) beschriebene und von ihnen mit Chloral zur Verb. $C_{13}H_8N\cdot CH_2.CH(OH).CCl_3$ kondensierte *ms-Methylakridin* reinigt man vorteilhaft durch Überführung in das in W. und A. wl. Tartrat (schwefelgelbe Nädelchen); die aus verd. A. umkrystallisierte Base schm. bei 117—118°, ist mit Wasserdampf schwer flüchtig, giebt mit Salzs. und Salpeters. gut krystallisierende, in A. wl. Salze und liefert mit Formaldehyd ein Gemisch von Mono- und Dimethylolsubstitutionsprod. — *Monomethylol-ms-methylakridin* (I.). Gelbe Flocken, die unscharf bei 115 bis 125° schm.; ll. in A. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}ON\cdot HCl$. Gelbe Nädelchen, F. gegen 240—250° unter Zers. — *Dimethylol-ms-methylakridin* (II.). Schwefelgelbe Nädelchen aus A., F. 194° unter Zers.; wl. — Au-Salz. Zwl., gelbe Nädelchen. — Auch das

ms-Äthylakridin von Volpi (Gaz. chim. ital. **21**. II. 229; C. **91**. II. 938) ist mittels des sauren Tartrats (gelber, krystallinischer, in Sprit wl. Nd.) gut zu reinigen; es scheidet sich aus Sprit in gelblichen Nadeln oder flachen Prismen vom F. 112—113° ab u. liefert mit Formaldehyd bei 27-stünd. Einw. das *Methylol-ms-äthylakridin* (III.). Gelbe, glänzende, derbe Kryställchen aus Essigester, F. 183°; zll. in $CHCl_3$; wl. in k. abs. A. oder Ä., leichter in Methylalkohol; in verd. Salzs. mit tief gelber Farbe; stark verd. salzsaure Lsgg. fluoreszieren gelbgrün. — Au-Salz. Gelbe Nadeln aus verd. Salzs. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{15}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Nädelchen; F. gegen 225° unter Zers.; wl. — Als *Desoxyconchinin* mit konz. Formaldehydlsg. 27 Stdn. erhitzt wurde, bildete sich *Methyloldesoxyconchinin*, eine amorphe M., die, aufser in Lg., ll. war und in verd. schwefelsaurer Lsg. grünlich fluoreszierte. — Pikrat. Gelbe, krystallinische M. aus Eg. + W. — Pt-Salz, $C_{21}H_{26}O_2N_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Hellgelbe, krystallinische Flöcken, die sich oberhalb 215° dunkel färben, bei 270° aber noch nicht schmelzen. — Das *Methyloldesoxycinchonin* ist der eben beschriebenen Verb. sehr ähnlich. — Pt-Salz, $C_{20}H_{24}ON \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Scheidet sich aus konz. Salzs. krystallinisch ab, färbt sich von 210° an dunkel und verkohlt bei etwa 60° höherer Temperatur. — *Methylenpapaverin*, $C_{21}H_{21}O_4N$. Zu Warzen vereinigte Nädelchen aus wenig Sprit + Ä., F. 155—156°. — Chlorhydrat. Gelbliche Nadeln; sintert bei 105°, schm. bei 110°, zers. sich bei 130—140° unter Gasentw. — Bromhydrat. Gelbliche Nädelchen; schm. bei 110° und entwickelt bei 120° Gas. — Pikrat. Undeutlich krystallinische Flocken aus A., die bei 100° sintern u. bei 115° schmelzen. — Pt-Salz, $(C_{21}H_{21}O_4N)_2H_2PtCl_6$. Hellgelbe, krystallinische, zwl. Flocken, die von 150° ab sintern und gegen 180° unter Zers. schmelzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3599—3613. 8/1. [18/12. 1899]. Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss. München.)

Stelzner.

H. Erdmann, *γ-Oxycarbostyril aus Anthranilsäure.* Nach Bayer und Bloem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2151) ist die *o-Aminobenzoylessigsäure* (I.) auf dem Wege, welcher von der Phenylpropiols. zur Benzoylessigs. führt, nicht erhältlich; aus der o-Aminophenylpropiols. geht an Stelle der erwarteten S. das Anhydrid derselben, nämlich γ-Oxycarbostyril (II., bezw. III.) hervor. — Als der Vf. versuchte, analog

I.  II.  III. 

der Darst. des Benzoylessigesters aus Benzoëester und Essigester in Gegenwart von metallischem Na den Anthranilsäuremethylester mit Essigester zu kondensieren, bildete sich zwar augenscheinlich der gesuchte Ester, der jedoch schon durch sehr verd. Salzs. in *γ-Oxycarbostyril* übergeführt wird. — Im Reaktionsprod. fand sich auch der *Diacetylanthranilsäuremethylester*, $CH_3OOC \cdot C_6H_4 \cdot N(COCH_3)_2$; dicke, sehr glänzende, meist dreikantige Prismen aus A., die gegen 180° schm. u. einen brennenden Geschmack besitzen. — Zum Schlufs teilt der Vf. folgende FF. von Derivaten der Benzoës. mit: *Acetanthranilsäure*, F. 185°. — *Acetanthranilsäuremethylester*, F. 101°. — *Acetsalicylsäure* besitzt (vgl. Kraut, Liebig's Ann. **150**. 9) den Erstarrungspunkt 118—118,5°, dagegen den F. 132° unter Zers.; ihr *Methylester* schmilzt bei 49°, der *Phenylester* bei 98°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3570—73. 8/1. [7/12. 1899.] Unterrichtslab. für angew. Chemie. Halle a. S.)

Stelzner.

Emile Leroy, *Über das Narceïn.* Das zur Unters. angewandte Narceïn hatte die Formel $C_{23}H_{27}NO_8 \cdot 2H_2O$. Dieses Hydrat giebt beim Lösen in W. u. Abkühlen Krystalle, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Verbrennungswärme des Hydrats: $C_{23}H_{27}NO_8 \cdot 2H_2O$: 5823,2 cal. Molekulare Verbrennungswärme: 2790,9 cal. bei konst.

Volum und 2792,2 cal. bei konst. Druck. Bildungswärme des Hydrats mit 2 Mol. H_2O: +308,4 Cal., des wasserfreien Narceïns: +302,2 Cal. — Chlorhydrat, $C_{23}H_{27}NO_8HCl \cdot 3H_2O$, nicht vollständig l. in reinem W., ll. in HCl-haltigem W. — K-Salz, $C_{23}H_{26}NO_8K$, ist sehr hygroskopisch, ll. in W. — Das Narceïn ist eine sehr schwache Base, von allen Opiumalkaloiden ist es die schwächste Base. Das Narceïn ist ohne Einw. auf Lackmus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1259—61. [26/12.* 1899.] Collège de France. Chem. Lab.) HESSE.

Yandell Henderson, *Zur Kenntnis des durch Säuren abspaltbaren Stickstoffs der Eiweifskörper.* HAUSMANN (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 95; C. **99**. I. 989) hat versucht, den durch SS. aus Eiweifs als Ammoniak abspaltbaren Stickstoff für verschiedene Proteïnstoffe zu ermitteln. Vf. zeigt, dafs die Menge dieses Stickstoffes wesentlich abhängig von der Kochdauer und Konzentration der SS. ist. Eine Zunahme oder Abnahme des Amidstickstoffes mufs aber auch die Zahlen für Monoamino- und Diaminostickstoff beeinflussen. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 47—50. 30/12. [1/11.] 1899. Yale University. Lab. f. physiol. Chemie.) SIEGFRIED.

Ernst Friedmann, *Über die Bindungsweise des Stickstoffs in primären Albumosen.* Proto- und Heteroalbumose geben nach der Dest. mit Magnesia beim Erwärmen mit Kalkwasser nicht über 35° noch weitere Mengen leicht abspaltbaren Stickstoffs ab. So lieferte Protoalbumose 1,82°/₀ durch Magnesia, 8,03°/₀ aufserdem durch Kalk abspaltbaren, in Summa 9,85°/₀ locker gebundenen Stickstoffs, Heteroalbumose gab 5,99°/₀ durch Magnesia, 1,04°/₀ durch Kalk, in Summa 7,03°/₀ leicht abspaltbaren Stickstoffes. Der durch Magnesia und Kalk abspaltbare Stickstoff entspricht jedenfalls dem von PICK (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 256; C. **99**. 838) erhaltenen Amidstickstoff. — Bei der Bestimmung des Basenstickstoffs waren für Heteroalbumose dieselben Zahlen wie von PICK erhalten, ein Beweis, dafs nach dem Verf. von KÜHNE eine ebenso reine Heteroalbumose wie nach dem von PICK angewandten erhalten wird. Da der Phosphorwolframsäureniederschlag nicht völlig unl. ist, sind die Fehlergrenzen der Methode der Bestimmung des Basenstickstoffs ziemlich grofse. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 50—58. 30/12. [3/11.] 1899. Leipzig. Chem. Lab. d. physiol. Instituts.) SIEGFRIED.

Fr. N. Schulz, *Über Oxydation von krystallisiertem Eiereiweifs mit Wasserstoffsuperoxyd.* Zur Darst. des krystallisierten Eieralbumins wurde nach KRIEGER (Inaug.-Diss. Strafsburg **1899**) Eiereiweifs mit dem gleichen Volum konz. Ammonsulfatlsg. versetzt u. zu dem Filtrate 0,1 Normal-Schwefels. bis zur starken Trübung gegeben. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mehrmals, jedoch ohne Zusatz von Schwefels. umkrystallisiert. So dargestellte Prodd. hatten die Zus. C 52,2, H 7,4, N 15,2, S 1,2, unterschieden sich also von den HOFMEISTER'schen, ohne Zusatz von Schwefels. dargestellten Krystallen durch einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt (HOFMEISTER's Eieralbumin enthält 53,3°/₀ C). Der von CHANDELON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2143) zuerst dargestellte caseïnartige Körper, den Vf. *Oxyproteïn* nennt, wird am besten durch Einw. käuflicher Wasserstoffsuperoxydlsg. auf die Eiweifslsg. bei Bruttemperatur erhalten. Nach 8 Tagen ist die Ausscheidung desselben beendigt. Durch Zusatz von Platinmohr wird diese Zeit auf 2—3 Tage beschränkt. Das Oxyproteïn giebt eine sehr deutliche MILLON'sche Rk., aber bei der Spaltung mit Salzs. kein Tyrosin. Die Hälfte des Schwefels ist nach der Zinkmethode als Schwefelwasserstoff abspaltbar. Auch in der nach MALY dargestellten Oxyprotsulfons. war noch nach der Zinkmethode nachweisbarer bleischwärzender Schwefel vorhanden. Das Oxyproteïn giebt die Rkk. von ADAMKIEWICZ u. MOLISCH, die Oxyprotsulfons. nur die letztere. Das frisch gefällte Oxyproteïn ist ll. in sehr verd. Natronlauge, Natriumcarbonat u. Ammoniak und wird aus diesen Lsgg. durch Kochsalz, Magnesiumsulfat u. Ammonium-

sulfat, sowie durch SS. gefällt. Letztere Fällung, die im Überschusse der SS. unl. ist, löst sich im Gegensatz zur Oxyprotsulfonsäure in Natriumacetat- oder Natriumtartratlsg. Kupfersulfat, Sublimat und Silbernitrat fällen die Substanz nicht. Die Zus. C 50,85, H 6,74, N 14,62, S 1,2 O26,6°/₀ zeigt, dafs das Oxyproteïn ein Oxydationsprod. des Eiweifses ist.

Bei Verwendung des schwach sauren, käuflichen Wasserstoffsuperoxyds wurden in Übereinstimmung mit den Befunden CHANDELON's Pepton, Albumosen höchstens in Spuren erhalten. Eine solche Peptonbildung wurde jedoch nicht beobachtet, wenn Wasserstoffsuperoxyd, das durch Dest. nach WOLFFENSTEIN gereinigt war, verwendet wurde, so dafs Vf. die B. des Peptons nicht als Folge der Einw. des Wasserstoffsuperoxyds, sondern der der S. ansieht. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 86—104. 30/12. [28/11.] 1899. Jena. Chem. Abtlg. des physiologischen Inst.) SIEGFRIED.

Adolf Juckenack, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung des Hühnereies.* Die Angaben über den Phosphorgehalt des Hühnereies, bezw. des Eigelbes schwanken sehr beträchtlich. Beim direkten Veraschen des Eigelbes erhält man viel zu niedrige Werte für Phosphor, da infolge des Mangels an Basen fast die Hälfte der Gesamtphosphors. reduziert wird. Deshalb mufs die Veraschung unter Zusatz von Soda und Salpeter geschehen. So findet man im Eigelb: 1,279°/₀, im Eiweifs 0,031°/₀, im ganzen Ei 0,455°/₀ = 0,214 g Phosphorsäure. Der Phosphor im Eidotter verteilt sich folgendermafsen:

<table>
<tr><td colspan="4">Von 1,279 g Phosphors. in 100 g Eigelb sind:</td></tr>
<tr><td colspan="2">In siedendem A. l. 0,823 g = 9,35°/₀ Distearyllecithin.</td><td colspan="2">In siedendem A. unl. 0,456 g.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Hiervon sind:</td><td colspan="2">Hiervon treffen:</td></tr>
<tr><td>Direkt aus dem Dotter in Ä. lösl. 0,478 g = 5,42 g freies Distearyllecithin.</td><td>Nach der Ätherextraktion in A. lösl. 0,345 g = 3,93 g an Vitellin gebundenes Distearyllecithin.</td><td>Auf Nukleïne 0,178 g.</td><td>Auf unl. Phosphate oder auf Glycerinphosphors., bezw. deren Verbindungen, 0,278 g.</td></tr>
</table>

Das Eigelb enthielt 0,91°/₀ Cholesterin. (Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genufsmittel **1899**. 905—13. Dezember 1899. München. Untersuchungsanst. f. Nahrungs- und Genufsmittel.) SIEGFRIED.

A. Ellinger, *Zur Konstitution des Lysins.* Auf dem gleichen Wege, auf welchem der Abbau des Ornithins (α-δ-Diaminovalerians.) zum Putrescin (α-δ-Tetramethylendiamin) dem Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3183; C. **99**. I. 338) gelungen ist, wurde jetzt auch das *Lysin*, welches DRECHSEL unter den Spaltungsprodukten des Caseïns aufgefunden hat, in *Cadaverin (α-ε-Diaminopentamethylen)*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, übergeführt; hierdurch ist das Lysin als *α-ε-Diaminocaprons.*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, erkannt. — Der Wirkung der Fäulnisbakterien wurde während 3—4 Tagen bei etwa 30° in einer Wasserstoffatmosphäre ein Lysinpräparat ausgesetzt, welches nach KUTSCHER aus dem sog. Drüsenpepton, d. h. dem durch Selbstverdauung der Pankreasdrüse entstehenden Antipepton, isoliert war. Die Ausbeute erreichte dann 36°/₀ der Theorie u. war wesentlich günstiger, als bei Verwendung von aus Caseïn dargestelltem Material. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3542—46. 8/1. [13/12. 1899.] Univ.-Lab. für medizin. Chemie. Königsberg i. Pr.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

G. **André**, *Über die Entwickelung der Mineralsubstanz während des Keimens.* Vf. hat die Veränderung der Mineralsubstanz des Samens von Phaseolus multiflorus vom Augenblick des Einpflanzens bis zu dem Stadium, wo die Pflanze nach beständigem Gewichtsverlust an Trockensubstanz wieder dasselbe Trockengewicht wie der Samen zeigt, verfolgt. Das Samenkorn von Phaseolus multiflorus, welches ca. 1 g wiegt, ist sehr stärkehaltig. Vf. hat bei seinen Unterss. besonders die gleichzeitige Entw. der Mineralsubstanz u. der organischen Substanz verfolgt, um die Beziehungen zwischen den beiden Erscheinungen zu erkennen. Die bei diesen Unterss. gewonnenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Daten beziehen sich auf die Trockensubstanz von 100 Samenkörnern oder 100 Pflänzchen:

		Gewicht der Trockensubstanz bei 110° C. Gramme	Verlust in Prozenten des Trockengewichtes	Gewicht der Asche Gramme	Gesamtstickstoff Gramme
10/5. 1899.	100 Samenkörner	93,15	—	4,63	3,18
1. 19/5. „	100 Pflänzchen	89,20	4,23	4,94	3,07
2. 23/5. „	100 „	90,42	2,91	5,86	3,27
3. 26/5. „	100 „	79,26	14,32	7,93	3,11
4. 30/5. „	100 „	69,83	25,03	9,46	3,02
5. 3/6. „	100 „	75,19	19,27	10,28	3,00
6. 9/6. „	100 „	113,27	+21,61	16,90	4,18
26/6. 1899.	100 Samenkörner	116,95	—	5,29	3,61
1. 3/7. „	100 Pflänzchen	98,50	15,78	4,50	3,47
2. 5/7. „	100 „	99,71	14,75	5,32	3,64
3. 8/7. „	100 „	84,34	27,89	6,74	3,41
4. 11/7. „	100 „	77,89	33,40	8,00	3,47
5. 15/7. „	100 „	105,66	9,66	16,38	4,56
6. 19/7. „	100 „	133,55	+14,19	17,88	5,97

		H_3PO_4 Gramme	K_2O Gramme	SiO_2 Gramme	CaO Gramme
10/5. 1899.	100 Samenkörner	1,69	2,22	0,04	0,14
1. 26/6. „	100 Pflänzchen	1,61	2,04	0,16	0,17
2. 23/5. „	100 „	1,76	2,41	1,33	0,25
3. 26/5. „	100 „	1,66	2,36	2,96	0,38
4. 30/5. „	100 „	1,56	2,31	3,51	0,57
5. 3/6. „	100 „	1,58	2,67	3,81	0,94
6. 9/6. „	100 „	1,85	4,53	4,16	2,47
26/6. 1899.	100 Samenkörner	1,29	2,55	0,01	0,21
1. 3/7. „	100 Pflänzchen	1,45	2,12	0,38	0,28
2. 5/7. „	100 „	1,47	2,10	1,05	0,33
3. 8/7. „	100 „	1,18	2,10	3,00	0,47
4. 11/7. „	100 „	1,30	2,02	4,47	0,79
5. 15/7. „	100 „	1,47	3,44	5,69	1,80
6. 19/7. „	100 „	1,74	4,31	4,48	3,33

Die in vorstehender Tabelle niedergelegten Versuchsresultate werden vom Vf. in eingehender Weise besprochen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1262—65. [26/12.* 1899.] Collège de France.) Hesse.

V. **Arnold**, *Ein Beitrag zur Spektroskopie des Blutes.* (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 78—85. — C. **99**. II. 344.) SIEGFRIED.

Emil Abderhalden, *Die Resorption des Eisens, sein Verhalten im Organismus und seine Ausscheidung.* Während bisher bei Verss. über die Resorption von Eisenverbb. in der Regel große Eisendosen verfüttert worden, führte Vf. den Versuchstieren nur sehr geringe Eisenmengen zu. Das Eisen wurde in den Organen mikrochemisch mit Schwefelammonium nachgewiesen u. dabei die Befunde mit denen an Kontrolltieren desselben Wurfes verglichen. Die Verss. ergaben, daſs sowohl anorganisches Eisen, Eisenchlorid, als organisches Hämoglobin, bezw. Hämatin resorbiert wird. Die Resorption geschieht, wie schon HALL nachgewiesen, im Duodenum, die Ausscheidung des Eisens im Enddarm (Coecum, Colon und Rektum). Aufgespeichert wurde das Eisen hauptsächlich in der Milz, Leber und im Knochenmark.

Bemerkenswert ist, daſs das Eisen auch nach der Resorption in fest gebundener organischer Form mit Schwefelammonium nachweisbar war, während es in den organischen festen Verbb., wie im Hämatin, nicht mit Schwefelammonium reagiert. (Z. Biolog. **39**. 133—152. Basel. Lab. v. BUNGE.) SIEGFRIED.

W. Lindemann, *Über die Veränderungen des Gesamtstoffwechsels bei Vergiftung mit Pulegon.* Das Pulegon, der wirksame Bestandteil des ätherischen Öles der Flohkrautminze (Mentha Pulegium) bewirkt u. a. eine äuſsert stark fettige Degeneration der sämtlichen Organe, die aber im Gegensatz zu der durch Phosphor erzeugten fettigen Degeneration von keinen morphologischen Veränderungen in den Fettdepots begleitet wird. Die Einw. der Pulegonvergiftung auf den Stoffwechsel ist bei Hunden sehr ähnlich der der Phosphorvergiftung. Vor allem steigt sehr bedeutend die Stickstoffausscheidung. Die Ähnlichkeit zwischen Pulegon- u. Phosphorvergiftung ist für die Erklärung der Phosphorwirkung bemerkenswert, da das Pulegon sicher nicht eine Aktivierung des Sauerstoffes oder Säureintoxikation bewirken kann. (Z. Biolog. **39**. 1—17. München. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Th. Rumpf und **O. Schumm**, *Über den Stoffwechsel eines Vegetariers.* Der 19-jährige Vegetarier, der schon von Kind an an vegetarische Lebensweise gewöhnt war, nahm während der Versuchszeit eine nur aus Grahambrot, Äpfeln, Datteln, Quäker-Oats, Reis, Zucker und Walnüssen bestehende Nahrung zu sich. Die tägliche Zufuhr von 73,88 g Eiweiſs war nicht nur ausreichend, sondern die Versuchsperson setzte sogar noch etwas Stickstoff an. Das Körpergewicht wurde innerhalb 8 Tagen von 62,5 kg auf 64,2 kg vermehrt. Der Verlust im Kot betrug an Stickstoff 33,93%, an Fett 26,47%. Es ist also möglich, lediglich mit Vegetabilien den Nahrungsbedarf zu decken. (Z. Biolog. **39**. 153—58. Hamburg-Eppendorf. Neues allgemeines Krankenhaus.) SIEGFRIED.

Walther Freund, *Zur Kenntnis der Schwefelausscheidung bei Säuglingen.* Den Mengen des Gesamtschwefels, welche von der Art u. Menge der Nahrung abhängen, gehen nur ungefähr die Mengen des sauren Schwefels parallel. Von den gesunden Kindern wurde mehr neutraler Schwefel ausgeschieden, als von den kranken bei ungefähr gleicher Gesamtschwefelausscheidung. Vf. glaubt, daſs die geringere Ausscheidung des neutralen Schwefels bei kranken Kindern in einer verminderten Produktion von Galle begründet ist. Die Menge des Neutralschwefels ist eine verhältnismäſsig sehr groſse bei den gesunden Kindern, sie steigt bis zu 56% des Gesamtschwefels. — Die Mengen der Ätherschwefelss. sind sehr gering. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 24—46. 30/12. [23/10.] 1899. Breslau. Universitäts-Kinderklinik.) SIEGFRIED.

W. H. Thompson, *Die physiologische Wirkung der Protamine und ihrer Spaltungsprodukte.* Bei diesen Verss. wurden die betreffenden Substanzen narkotisierten

Hunden in die Vena femoralis injiziert. Die Protamine erwiesen sich als giftig, indem sie den Blutdruck erniedrigten, die Blutgerinnung verzögerten und die Zahl der Leukocyten verminderten. Die Verzögerung der Gerinnung wird auch bewirkt, wenn zu Blut im Reagensglase Protaminlsg. gegeben wird. Clupeïn, Salmin u. Scombrin zeigten keine Unterschiede in der physiologischen Wirkung, während Sturin etwas weniger giftig war. Die Protone, die nächsten Spaltungsprodd. der Protamine, wirken fast nicht mehr giftig, die Hexonbasen: Arginin, Histidin und Lysin waren ungiftig. — Das Histon, aus Kalbsthymus dargestellt, wirkte sehr ähnlich wie Protamin. (Ztschr. physiol. Ch. 29. 1—19. 30/12. [9/10.] 1899. Marburg. Physiologisches Inst.)
Siegfried.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ascher, *Untersuchungen von Butter und Milch auf Tuberkelbacillen.* Letztere wurden durch den Tiervers. in zwei Butterproben von den 27 untersuchten Proben, bezw. 22 Entnahmestellen nachgewiesen. In Magermilch, die zur Verfütterung an Kälber und Schweine benutzt wurde, fanden sich ebenfalls Tuberkelbacillen vor. (Z. Hyg. 32. 329—44. Hyg. Inst. Königsberg.) Proskauer.

Gerda Troili-Petersson, *Studien über saure Milch und Zähmilch.* Der in Schweden gewöhnlich vorkommende Erreger der spontanen Milchgerinnung zeigt mit den von Storch in Dänemark, Günther, Thierfelder, Leichmann u. Weigmann in verschiedenen Teilen von Deutschland studierten „Sauremilchbakterien" so grofse Übereinstimmung der Eigenschaften, dafs Vf. diese Bakterien als eine Kollektivart ansieht, die nach Leichmann als Bakt. lactis acidi bezeichnet wird. Das Bakterium der schwedischen Zähmilch, Langmilch, *Bakterium lactis longi*, ist mit dem Bakt. lactis acidi nahe verwandt; es unterscheidet sich von diesem nur biologisch, u. zwar besonders durch die eigentümliche Art der Gärung, welche in Milch u. in gewissen anderen zuckerhaltigen Nährböden hervorgerufen wird. Reinkulturen von Bakt. lactis acidi wie von Bakt. lactis longi erzeugen in steriler Milch eine Milchsäuregärung, wobei die rechtsdrehende Form der Milchsäure gebildet wird. Die Intensität dieser Gärung wird von der Ggw. des O nicht beeinflufst. Die vom Bakt. lactis longi veranlafste *schleimige Gärung* ist bei 30° am gröfsten hinsichtlich der Geschwindigkeit, hinsichtlich der Menge der gebildeten fadenziehenden Substanz jedoch bei 15—20°. (Z. Hyg. 32. 361—74. Hyg. Inst. Stockholm.) Proskauer.

Ed. v. Freudenreich u. Orla Jensen, *Die Bedeutung der Milchsäurefermente für die Bildung von Eiweifszersetzungsprodukten in Emmenthalerkäsen, nebst einigen Bemerkungen über die Reifungsvorgänge.* (Schlufs von S. 55 und 213.) Analysen zeigten in Übereinstimmung mit früheren Befunden, dafs der nicht geimpfte Kontrollkäse u. der mit Tyrothrix tenuis geimpfte weniger Amid-N enthielt, als die übrigen mit Milchsäurefermenten geimpften Käse. Wie in anderen Gärungsindustrien, scheint auch hier für das Gelingen der Gärung nicht blofs die Ggw. der richtigen Gärungserreger erforderlich zu sein, sondern auch der Umstand, dafs sich dieselben in einem besonderen, dem praktischen Betriebe angepafsten Zustande befinden müssen. Aufserdem zeigte die Beschaffenheit der aus pasteurisierter Milch hergestellten Käse, dafs eine 20 Minuten andauernde Pasteurisierung der Milch bei 68—70° für die Fabrikation von Emmenthalerkäsen sich nicht eignet.

Die Resultate, welche Vff. bei ihren sämtlichen Unterss. erhalten haben, stellen sie in den nachstehenden Schlufssätzen zusammen: Bei der Reifung des Emmenthalerkäses spielen die sogen. Tyrothrixbacillen keine Rolle. Im normalen Käse vermehren sie sich nicht, und selbst in grofser Zahl dem Käse zugesetzt, haben sie

auf die B. von Zersetzungsprodd. keinen Einflufs. Überhaupt scheinen sie auf den Geschmack des Käses nur schädlichen Einflufs auszuüben. — Den Hauptanteil an der Reifung nehmen die im Emmenthalerkäse sich stark vermehrenden Milchsäurefermente, welche befähigt sind, im Käse das Caseïn l. zu machen und daraus die die Reifung charakterisierenden Zersetzungsprodd. zu bilden. — Nicht unwahrscheinlich ist es, dafs die von BABCOCK und RUSSEL entdeckten natürlichen Milchenzyme sich an der Reifung beteiligen, indem sie durch Löslichmachen des Caseïns den Milchsäurefermenten ihr Werk erleichtern. — Das Pasteurisieren der Milch, sofern letztere zu Emmenthalerkäse verarbeitet werden soll, giebt schlechte Resultate hinsichtlich der Qualität der Käse. In der Praxis ist es daher zu solchem Zwecke nicht verwendbar. — Endlich konnte bestätigt werden, dafs während der Reifung ein Verlust an lösl. Käsebestandteilen stattfindet; als neue Stoffe wurden im Käse Lecithin und Spuren von Glycerinphosphorsäure nachgewiesen. (Landw. Jahrb. Schweiz **13**. Milch-Ztg. **28**. 822—25. 30/12. 1899.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rositzky, *Über Kleiderdesinfektion mittels Formol.* Die zu desinfizierenden Kleidungsstücke wurden in einem gut verschliefsbaren Schrank von 1 cbm Inhalt aufgehängt. Das Formaldehyd wurde von unten in den Kasten in Sprayform eingeleitet, und zwar zugleich mit Dampf derart, dafs letzterer unter einer gewissen Spannung ausströmte und das in einem schrägstehenden Gefäfs befindliche Formol direkt nach aufwärts versprayte. Als Testobjekte dienten Tuchstücke, die mit Bouillonkulturen von Bakterium coli, Diphtherie- und Eiterbacillen getränkt waren. Die Versuchsdauer betrug stets 9 Stdn. Man kann $^1/_2$ Stde. vor Entnahme der Kleider Ammoniakgas in den Kasten einleiten. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **37**. 554 bis 555. 30/12. 1899.) PROSKAUER.

A. Reinsch, *Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für die Zeit vom 1/4. 1898 bis 31/3. 1899.* Untersucht wurden 2612 Gegenstände, darunter 950 Nahrungsgenufsmittel u. Gebrauchsgegenstände, von denen 143 Proben = 15 % beanstandet wurden. *Butter.* Von 187 Butterproben hatten 24 über 16 % W., von denen 16 Proben mit mehr als 20 % beanstandet u. bestraft wurden. Unerwarteter Weise nimmt die Fälschung von Butter mit Margarine zu. Durch die amtliche Prüfung auf Sesamöl konnten zwei Butterproben mit den Verseifungszahlen 227,3 und 226,8 und den REICHERT-MEISSL'schen Zahlen 24,98 und 25,48 als mit Margarine versetzt erwiesen werden, was sonst nicht möglich gewesen wäre. Die erste dieser beiden Proben hatte die Refraktion —1,2. Bei der Vorprüfung der Butterproben mittels des Refraktometers unter Benutzung des WOLLNY'schen Spezialthermometers zeigte sich nur ein ganz geringer Teil der Proben mit +-Anzeige als verfälscht, von 54 Proben waren es 2. Da aber namentlich in den Herbstmonaten die +-Refraktion sonst unverdächtiger Proben die —-Refraktion ganz erheblich übersteigt, so hat das Refraktometer einen nur sehr geringen Wert zum Sondern verdächtiger und unverdächtiger Proben. Eine Probe *Margarine* wurde wegen zu geringen Gehaltes an Sesamöl beanstandet, 60 andere Proben gaben zu Ausstellungen keinen Anlafs. Von 348 untersuchten *Milch*proben waren 77 Proben = 22,1 % teils gewässert, teils entrahmt, 6 Proben kombiniert gefälscht. Der gröfsere Teil der Fälschungen wird bereits auf dem Lande vollzogen. Sämtliche untersuchten 6 Proben *Hackfleisch* waren mit Sulfiten konserviert und enthielten 0,06—0,20 % SO_2. Nach Erkundigungen zu schliefsen, dürfte in Altona in den Läden Hackfleisch, das nicht mit Sulfiten konserviert wäre, überhaupt nicht zu haben sein. Gewisse *Wurst*sorten, wie Knackwurst, gekochte Mettwurst werden allgemein gefärbt, meist mit Teerfarb-

stoffen, wie Eosin, während früher nur Karmin üblich war. Die früher schon beobachtete Verfälschung von *Kardamom* mit Ingwer wurde wiederum angetroffen. Die Fälschung wird erst im Inlande vorgenommen. Unter der Bezeichnung „Kardamompulver" werden die mit den Schalen vermahlenen Samen gehandelt, als „Kardamomsaatpulver" die Samen allein. Da der Schalengehalt wechselt, wenn auch nicht in so weiten Grenzen, wie König angiebt, so ist bei diesem Gebrauche die Möglichkeit einer unredlichen Beimengung von gemahlenen Schalen gegeben. Vf. fand in der Handelsmarke Malabar 21—23°/₀ Schalen, Ceylon 28°/₀, Aleppi 31°/₀, Mangalore 30°/₀ Schalen. Der Aschengehalt der Schalen ging von 9—13,6°/₀, derjenige der Samen von 4—6,3°/₀.

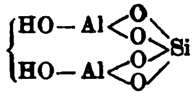
Die untersuchten Gebrauchsgegenstände gaben keinen Grund zu einer Beanstandung, aufser einem Kaffeeservice aus Zinn, das als Kinderspielzeug verkauft worden war u. 39,8°/₀ Blei enthielt. Da die Gefäfse einen Fassungsraum bis 60 ccm hatten, wurden sie als Efs-, Trink- u. Kochgeschirre im Sinne des Reichsgesetzes von 25/6. 1887 bezeichnet u. beanstandet. Der Verkäufer erhielt 10 M. Strafe. Angesichts der Schwierigkeit bei Analyse u. Beurteilung von *Honig* spricht sich Vf. für eine gesetzliche Regelung der Herstellung u. des Vertriebes von Kunsthonig aus zum Schutze der Honigproduzenten. 4 *Rotweine* waren mit Teerfarbstoffen gefärbt. *Wunderthätige Tropfen* einer Wahrsagerin bestanden aus einer Auflösung von Schwefel in Terpentinöl. *Tutin*, eine Spezialität, die von einem angeblich in Amerika approbierten Apotheker neben Sandelölkapseln verkauft wurde, war eine Salzlsg., in der Bors., Alaun u. eine organische Substanz nachgewiesen wurden u. vielleicht Phenylbors. mit Alaun war. Das Sandelöl, das sich in 70°/₀ig. A. nicht löste, wurde als unrein beanstandet. Als Helios-Petroleum-Glühlicht angepriesene weifse Kugeln waren reines Naphtalin und erhöhten weder die Leuchtkraft, noch bewirkten sie eine Ersparnis an Petroleum, wie behauptet worden war. (Bericht vom Vf. überreicht.) Woy.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. d'Achiardi, *Kupferzinkallophan.* D. 2,00—2,086, vielleicht wegen etwas Hyalithbeimengung schwankend. Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	CuO	ZnO	CaO	H_2O unter 350°	H_2O beim Glühen	Summe
30,39	32,63	Spur	1,18	1,63	0,23	27,18	5,88	99,12

Formel:

$Al_2SiO_5 + 5H_2O =$  $+ 4H_2O.$

Fundort Rosas (Sulcis, Südwest-Sardinien). (Prozessi verbali d. Soc. Tosc. d. Scienze naturali, **98.** 13/3.; N. Jahrb. für Mineral. **1900.** I. 16; Ref. Bauer.) Hazard.

W. Ramsay und **A. Zilliacus**, *Monazit von Impilaks.* Das Mineral stammt aus Pegmatitgängen am Nordende des Ladogasees in den Kirchspielen Sordawala u. Impilaks. Die ziemlich grofsen, meist nicht ganz frischen Krystalle sind häufig tafelförmig, nicht selten auch verzwillingt. Härte 5—6. D. 5,163 (gelbbraun, frisch), 4,88 (rotbraun, zersetzt). Kein Pleochroismus. Zilliacus fand nach Blomstrand's Methode:

P_2O_5	SnO_2	SiO_2	ThO_2	Ce_2O_3	Didym u. Lanthanerden
26,18	0,84	1,22	5,65	31,63	29,68

Yttererden	Fe_2O_3	CaO	Glühverlust	Summe
2,86	0,68	0,39	0,40	100,16.

Die Konstitution des Monazits (Rolle der ThO_2 und SiO_2) läfst sich auch nach diesen Analysen noch nicht entscheiden. (Öfersigt af Finska Vet. Soc. Förhandl. **39.** 1898; N. Jahrb. f. Mineral. **1900.** I. 17; Ref. BAUER.) HAZARD.

L. Colomba, *Über die Gips- und Anhydritlagerstätten in der Umgebung von Oulx (Hochthal der Dora Riparia).* Die Lager überdecken stellenweise unmittelbar den Quarzit und sind innig verbunden mit Carneol u. Glaukophan in dünnen Lagen führenden Kalken. Der Gips bildet stets einen Mantel über den Anhydrit u. durchzieht letzteren in mkr. feinen Schnüren. Eingeschlossen finden sich folgende Mineralien: 1. Lithionhaltiger Magnesiaglimmer, in Form winziger, vollkommen einaxiger, hexagonaler, farbloser Täfelchen. Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Li_2O	$K_2O + Na_2O$	Glühverl.	Summe
42,40	12,66	20,10	6,76	5,21	4,68	6,82	98,63.

Im Glühverlust steckt der konstatierte F-Gehalt. Na_2O überwiegt K_2O. Demnach ist dieser Glimmer von Beaume ein lithionhaltiger Biotit. — 2. Turmalin, farblose, zahlreiche, lange, deutlich hemimorphe Prismen. — 3. Quarz bildet Krystalle und findet sich auch in Bruchstücken solcher; stalaktitische Gebilde gehören zum Chalcedon. — 4. Gips als Neubildungsprod. bildet 2 cm grofse Tafeln oder füllt faserig Gesteinsspalten aus. — 5. Schwefelkies, vielfach in Limonit umgewandelt, ist in Form kleiner Pyritoeder reichlich zugegen. — 6. Schwefel erscheint auf Spalten im Gestein, sowie im Dolomit eingeschlossen. — 7. Dolomit, aus 42,75 $MgCO_3$ u. 57,21 $CaCO_3$ bestehend, bildet rhomboedrische Krystalle im Gestein oder ist auf Spalten aufgewachsen. Er ist zum Teil durch Schwefel gelb gefärbt u. enthält Einschlüsse von Cölestin, sowie solche mit NaCl-Würfelchen, die Vf. für H_2S hält. — 8. Steinsalz ist im ganzen Gestein verbreitet. — 9. Hämatit ist in Form mkr. roter Blättchen lokal häufig u. zuweilen mit Pyrit verwachsen. — 10. Anhydrit in Krystallen ist selten, in Form pinakoidal begrenzter Körnchen setzt er stellenweise die ganze M. zusammen. (Atti R. Accad. Torino **32.** 15/5. 1898; N. Jahrb. f. Mineral. **1900.** I. 26—28. Ref. BAUER.) HAZARD.

O. Mügge, *Über regelmäfsige Verwachsungen von Arsen und Arsenblüte.* Arsenkrystalle, die F. E. NAUMANN früher benutzt hat, haben sich mit einem Überzug aus kleinen, scharf begrenzten, mit dem Arsen durchaus regelmäfsig verwachsenen Blättchen bedeckt. Es sind dies winzige, gleichseitig dreieckige, auf {0001} den stumpfen Kanten {0001}:{10$\bar{1}$1} parallel angeordnete Formen oder auf {10$\bar{1}$1} symmetrische, meist sehr schmale Trapeze, welche alle unter dem Vertikalilluminator gleichzeitig reflektieren und aus Arsenblüte bestehen. Auf manchen Basisflächen sind die Blättchen in zwei um 180° gegeneinander gedrehten Stellungen angeordnet, woraus hervorgeht, dafs sie auf bisher nicht bekannten Arsenzwillingen nach {0001} aufsitzen. (TSCHERMAK's Mitt. **19.** 102—5. Königsberg.] HAZARD.

A. Pelikan, *Der Augit aus dem krystallinischen Kalksteine von Mährisch Altstadt-Goldenstein.* Vf. bestimmt die optischen Eigenschaften des eisenarmen oder eisenfreien, aber sehr thonerdereichen hellen Augits (Leukaugit DANA's), an dem krystallographisch die sonst nur an thonerdefreien oder sehr thonerdearmen Pyroxenen bekannte Pyramide {$\bar{3}$12} auffällt. (TSCHERMAK's Mitt. **19.** 106—10. Prag.) HAZARD.

J. Mrha, *Beiträge zur Kenntnis des Kelyphits.* Vf. untersuchte die Rinden um die Granaten der Serpentine bei Naundorf in Sachsen, Krems bei Budweis und der Reutmühle bei Steinegg im niederösterreichischen Waldviertel. Er teilt die Kelyphit-

rinden in zwei Zonen, eine faserige, dem noch erhaltenen Pyrop unmittelbar anliegende, und eine körnige zwischen der faserigen und dem noch Reste von Olivin enthaltenden Serpentin liegende. Oft wurde beobachtet, daſs in der Rinde gröſsere Körner liegen, oder daſs dieselbe durch ein groſses Korn ersetzt wird. Diese Körner bestanden aus Chromdiopsid oder Bronzit. Im Kelyphit von der Reutmühle enthielten beide Kelyphitzonen Spinell und Pyroxenmineralien, auch Hornblende wurde in der Körnerzone konstatiert. Im Kelyphit von Naundorf konnte Spinell, rhombischer und monokliner Pyroxen, Hornblende u. Biotit nachgewiesen werden. Ähnliches ergab sich für das Vorkommnis von Krems, so daſs Vf. nach seinen optischen Unterss. zu dem Resultat kommt: „daſs die Kelyphitrinde aus vier Mineralien zusammengesetzt ist: Aus eisenarmem Bronzit oder Enstatit, monoklinem Pyroxen, Picotit u. Hornblende. In den einzelnen Vorkommen tritt entweder die Hornblende gegen den Bronzit oder dieser gegen die Hornblende in den Hintergrund, so daſs das eine oder das andere dieser beiden Minerale auch fehlen kann. Monokliner Pyroxen u. Picotit sind, wenn auch in wechselnder Menge, stets vorhanden“. Wegen der chemischen Unters., bei der die Trennung der einzelnen Gemengteile auf Schwierigkeiten stieſs, sei auf das Original verwiesen. (Auf das Serpentinvorkommnis von Zöblitz sind nach LEMBERG's Analysen und des Ref. Unterss. die Angaben des Vf.'s nicht übertragbar. (TSCHERMAK's Mitt. 19. 111—43. Prag.) HAZARD.

J. E. Hibsch, *Erläuterungen zur geologischen Karte des böhmischen Mittelgebirges. Blatt II. (Rongstock-Bodenbach.)* 1. *Tinguaitporphyre* durchsetzen namentlich bei Skritin nordöstlich von Rongstock den Trachittuff oder die Ströme und Gänge von Trachit, sie enthalten als bis zentimetergroſse Einsprenglinge Feldspat (Sanidin oder Andesin bis Oligoklas mit Sanidinrand), seltener barkevikitische Hornblende, grünen Ägirinaugit oder grauen Augit in einer grünlichen Grundmasse, welche Magnetit, Sodalith, Hauyn und Titanit als gröſsere Ausscheidlinge erkennen läſst, ihrer Hauptmasse nach aber aus einem dichten Filz von kleinen Säulchen und Nädelchen von Ägirinaugit, Sanidinleistchen, Sodalithkryställchen, Magnetitkörnchen und seltenem Nephelin besteht. 1. Zus. der lufttrockenen Substanz. — Gesteine tephritischer Zus. halten die Mitte zwischen der Phonolith- und Basaltmischung und entströmten nach diesen beiden dem mittelgebirgischen Magmabassin. Sie gliedern sich in ein Tiefengestein (Essexit), dessen Ganggefolgschaft (Essexitaplit, Sodalithporphyr, Bostonit, Gauteït, camptonitische Ganggesteine), Erguſsgesteine (Hauyn- u. Sodalithtephrit, Nephelintephrit, Leucittephrit und Tuffe (Aschen-, Sand- und Brockentuffe). Als *Essexit* wird das bekannte Gestein von Rongstock aufgefaſst, dasselbe besteht bei grauer Farbe und hypidiomorph-körniger Entwickelung aus Kalknatronfeldspat (44%), Orthoklas (8—9%) u. etwas Cancrinit (1%) mit violettbraunem Augit (30%), braunem Magnesiaglimmer nebst wenig brauner Hornblende (zusammen 12%), Magnetit und Titaneisenglimmer (3%), relativ viel Titanit und Apatit (zusammen 1%). Chemische Zus. im Mittel 2. — Der zu den Camptoniten gehörige *Leucitmonchiquit* im Phonolith des Jungfernsteines südlich Neschwitz hatte die Zus. 3 u. ist ein schwarzgraues bis schwarzes Gestein von porphyrischer Struktur. Krystalle von Plagioklas, Augit, Magnetit und von Leucit (bloſs Ausscheidlinge!) sind in einer Grundmasse aus feinen Nadeln von Augit und Hornblende, Kalknatronfeldspatleisten, Magnetitkörnchen u. Glasbasis eingebettet. — *Sodalithporphyr* aus dem Königsbachthal hatte die Zus. 4. Krystalle von Magnetit, grünem Ägirinaugit, brauner Hornblende, Kalknatronfeldspat, Alkalifeldspat, Sodalith u. Titanit liegen in einer dunkel grünlich- bis schwarzgrauen Grundm. von trüber, zum Teil körnig entglaster Glasbasis mit Mikrolithen von Augit und spärlichen Alkalifeldspatleistchen. — Dem Essexit und seinem Ganggefolge scheint ein im allgemeinen gleiches Alter zuzukommen. — *Sodalithtephrit* vom Hohen Stein hatte (nach PFUHL) die Zus. 5. Kry-

stalle von Hornblende (korrodiert), Augit, Feldspattafeln, honigelbe Titanite, kleinere Sodalithe und Hauyne liegen in einer dunkelgrauen Grundm. von Feldspatleisten (Sanidin, mitunter saurer Kalknatronfeldspat), Ägirinaugit, Magnetit, Sodalith und Hauyn. — Zu 1—4. HANUSCH Analytiker.

	SiO_2	TiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
1.	53,38	Spur	Spur	16,58	5,32	3,12	0,37	4,18	0,63
2.	50,51	0,95	1,11	17,84	5,25	4,46	—	7,93	3,34
3.	45,53	1,50	0,86	18,37	4,85	3,43	0,72	8,15	4,11
4.	47,52	Spur	0,32	18,06	4,90	4,06	1,26	5,36	1,11
5.	54,48	0,38	Spur	21,67	1,21	2,77	—	5,05	1,44

	K_2O	Na_2O	H_2O	CO_2	Cl	Feuchtigkeit	Summe	D.
1.	5,12	7,26	1,69	3,22	—	—	100,87	2,527
2.	3,49	5,09	0,74	0,43	—	—	101,14	2,855
3.	4,16	3,93	2,62	1,54	—	1,68	101,45	2,657
4.	4,60	6,92	1,54	4,85	Spur	—	100,50	2,492
5.	4,65	7,43	2,66	—	0,07	—	101,81	2,630

In 1000 ccm des im November 1892 bei Bodenbach geschöpften *Elbwassers* sind nach HANAMANN enthalten Gramme:

Na_2O	K_2O	CaO	MgO	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	SiO_2	SO_3
0,01215	0,00563	0,04335	0,00896	0,00153	0,01056	0,01853

Cl	N_2O_5	CO_2	Summe	O ab für Cl	Summe
0,00868	0,00177	0,03835	0,14933	0,00196	0,14737

(TSCHERMAK's Mitt. **19.** 1—101.) HAZARD.

P. Termier, *Über den durch Metasomatose bewirkten Kalkverlust der basischen Eruptivgesteine in der Gegend von Pelvoux.* Vf. bringt analytische Belege dafür, daſs die Gesteine bei der Verwitterung Kalk verlieren und an Alkalien zunehmen. Die ursprüngliche Zus. der Gesteine lieſs sich angenähert berechnen, indem sowohl die Feldspäte wie die Olivine, Augite und Hornblenden trotz weitgehender Verwitterung meist ihre Form behalten haben u. so durch Messen der von ihnen im Schnitt eingenommenen Flächen ihr Anteil am Gestein festgestellt werden konnte. Die Melaphyre enthielten ursprünglich 60—80°/₀ Feldspat neben Olivin, Augit, Glimmer und Magneteisen. Die groſsen Feldspäte waren Labradorit, die Mikrolithe Andesin und Oligoklas. Bei der Verwitterung tritt an Stelle des Labradorits Albit, Chlorit, etwas Mikroklin und Kalkspat, der Olivin wird zu Serpentin und Chlorit. Als Beispiel sei das Vorkommnis vom Col d'Hurtières angeführt (1a. das verwitterte, 1b. das berechnete unverwitterte Material). Der Kalk ist fast völlig in Calciumcarbonat umgewandelt. Die Verwitterung der Melaphyre erfolgt ganz gleichmäſsig, mag sie durch Tagewässer oder durch Untergrundwässer, nachdem dieselben krystallinische Gesteine oder liassische, bez. triadische Kalke durchströmt haben, bewirkt sein. — Diabas (2a., bez. 2b. wie oben) vom Plateau des Bouchiers, als Beispiel. Bei den Diabasen ist der Anorthit nicht vollständig zers., ein Teil des Kalks ist immer noch als Silikat vorhanden. Die Kalkabscheidung ist immer von anderen Umwandlungen, namentlich einer Kalizunahme, begleitet. Beständig sind von Umwandlungsprodd. Orthoklas, Anorthoklas, Serpentin, Titanit, Chlorit, Seladonit, Thon. Uralit ist ein unbeständiges Übergangsprod. der Metasomatose. Albit scheint nur im Gemenge mit Orthoklas beständig zu sein. — Lamprophyr, und zwar beispielsweise Glimmerlamprophyr vom Plateau des Bouchiers (3a., bezw. 3b. wie oben). Eine B. von neuen Kalksilikaten findet hier nicht in beträchtlichem Umfange statt. Der Olivin

wird durch Hydratation verändert ohne Abscheidung von Magnesia, also unter B. von Serpentin, Bowlingit, Talk und Chlorit, falls Thonerde zugeführt wird. Augit wird durch Kalkabscheidung erst zu Uralit und weiter zu Chlorit. Die Kalknatronfeldspäte werden zers. unter B. von Kalkspat, Kaolin, Chlorit u. Orthoklas, welche mit dem unveränderten Albit Pseudomorphosen nach dem ursprünglichen Plagioklas bilden. Biotit geht in Chlorit über, die Titans. bildet Ilmenit und Sphen. — Die Kalkabscheidung ist bei den Melaphyren am vollständigsten, da dieselben als Ergufsgesteine Hebungen und Senkungen durchgemacht haben, auch oft vom W. bedeckt waren, während die Diabase, Lamprophyre und Mikrodiorite in der Tiefe erstarrten und so unvollständiger verwitterten. Die Alkalisilikate sind weit beständiger, als die Kalksilikate, werden deshalb später angegriffen und bilden sich sogar neu durch Aufnahme von Alkalien aus den Grundwässern. Sind die Kalksilikate aufgezehrt, so werden auch die Alkalisilikate zerstört werden, und schliefslich werden die sauren wie die basischen Gesteine zu einem Quarz-, Chlorit-, Thongemenge. Die Chloritschiefer sind vielleicht Rückstände der Verwitterung der meisten Silikatgesteine.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5F	Glühverl. ($H_2O + CO_2$)
1a.	48,60 (SiO₂ + TiO₂)		16,50	9,54	9,40	4,10	0,52	5,47	—	7,04
1b.	50,17 (SiO₂ + TiO₂)		21,01	7,29	7,69	9,30	0,34	4,12	—	—
2a.	51,20	1,08	17,34	11,30	4,71	6,35	1,92	3,28	1,27	2,77
2b.	46,37	1,26	20,49	9,33	4,30	12,79	0,84	3,73	1,34	—
3a.	47,60	—	19,10	10,50	6,95	7,82	1,94	3,50	—	2,98
3b.	47,94	—	19,58	8,66	8,78	9,65	1,90	2,90	—	—

(Bull. Soc. géol. de France [3] **26.** 165—92; N. Jahrb. f. Mineral. **1900.** I. 54—56. Ref. Bodländer.) Hazard.

A. **Lacroix**, *Der Granit der Pyrenäen und seine Kontakterscheinungen. I. Die Kontaktzonen der Haute-Ariège.* Das etwa 50 km von O. nach W. gestreckte Granitmassiv ist von silurischen, devonischen und vielleicht permocarbonischen Schiefern, Quarziten u. Kalken umgeben. Der Granit hat sich nach Vf. durch die Sedimente durchgeschmolzen, nimmt also jetzt deren Stelle ein u. ist ein bisweilen durch grofse Feldspäte porphyrisch werdender, normaler Biotitgranit. Die Schiefer (grau oder schwarz, anscheinend ziemlich sericitreich) werden am Kontakt gewöhnlich zu Glimmerschiefern, die durch Feldspataufnahme auch in Gneifse übergehen. Biotit bildet sich reichlich, glimmerreiche Knötchen sind selten und werden für in der Metamorphose zurückgebliebene Schieferteile erklärt. Bei gröberem Korn erscheinen auch Andalusit, Fibrolith, grofsblätteriger Muskovit, Turmalin, lagenweise Almandin und Kordierit. Am Kontakt findet stets Feldspataufnahme statt (Leptynolithe), der Gehalt daran (Orthoklas, Mikroklin, Oligoklas) steigt bis zur Verdrängung des Quarzes, so dafs im Handstück eine Unterscheidung von Gneifs nicht möglich wird. Im Quarzit pflegt der Feldspat-Biotitgehalt geringer zu sein, manchmal tritt etwas Almandin hinzu. Zwischen die Sedimentlagen eingedrungene Granitsubstanz wird flaserig. — Der Granit verliert an der Schiefer-Quarzitgrenze gewöhnlich nur seine Mikroklineinsprenglinge, oder die Feldspäte werden besonders basisch und der Quarz kleinkörnig, so dafs das Gestein mikrogranitisch wird. — An den Kalken ist der Kontakt besonders scharf. Die reinen Kalke werden zu Marmoren, die thonigen und quarzigen zu feinkörnigen, pyroxen-, granat-, epidot- etc. reichen Hornfelsen. Der Granit aber verändert sich in Hornblendegranit, Quarzdiorit, Diorit, Norit u. Hornblendeperidotit. Diese basischen Gesteine sind stets an den Kalk gebunden, um den sie Aureolen bilden, nie erscheinen sie als selbständige Gänge oder Stöcke. Die marmorisierten Kalke enthalten vielfach Granat, Vesuvian, Wollastonit, Pyroxen, Amphibol, Epidot auch Feldspat. Im Granit verschwinden am Kalkkontakt die grofsen Mikrokline

Orthoklase u. Anorthoklase, dafür treten immer basischere Plagioklase ein, daneben Hornblende, der Quarz hält sich lange, ebenso fast stets der Biotit, welcher neben Hornblende für die endomorphe Kontaktreihe besonders charakteristisch ist. Das erste Glied der letzteren sind hornblendearme, plagioklasreiche Granitite, dann folgen Hornblendediorite u. Übergänge zu fast reinen Hornblendegesteinen (Hornblenditen), und zwar kommen alle diese Strukturformen auf wenigen Metern Abstand ohne erkennbare Beziehung zum Kontakt vor. Norite sind selten, auch Olivinnorit wurde beobachtet. Ziemlich häufig sind die fast ganz aus Hornblende und Biotit bestehenden Hornblendite. Das basischste Glied der endomorphen Kontaktreihe sind grobkörnige Hornblendeperidotite, deren Hornblende Spinell, selten Biotit u. Klinochlor umschliefst, während Olivin zuweilen ziemlich reichlich ist. — Schiefer mit Kalkeinlagerungen werden, wenn erstere vorwiegen, zu Glimmerhornfelsen, wenn letztere reichlich sind, zu Feldspathornfelsen und Feldspatamphiboliten. Schiefereinschlüsse im Granit sind stets glimmerschieferartig u. zuweilen sehr reichlich vorhanden. In der Kontaktzone setzen schliefslich noch Gänge von Aplit (helle, ohne Glimmer, häufig etwas grüne Hornblende oder Diopsid, saurer Feldspat, Quarz) und Epidosit (Epidot u. Zoisit mit oder ohne Hornblende, Pyroxen, Titanit, Rutil, Apatit, Allanit, Quarz und Feldspat). Als Drusen auf Spalten erscheinen im endomorphen Kontaktgebiet namentlich Turmalin, im exomorphen Orthoklas, Albit und Epidot. — Die chemische Unters. der metamorphen Gesteine ist noch nicht abgeschlossen, doch glaubt Vf. bereits, dafs sie nicht blofs physikalisch oder durch agents minéralisateurs in ihrem mineralischen Bestande, sondern auch in ihrer chemischen Zus. beeinflufst sind. Dafs die Neubildungen trotz erheblicher Differenz der metamorphosierenden Gesteine wenig differieren, erklärt Vf. damit, dafs die die Eruption begleitenden agents minéralisateurs ähnlich wenig verschieden waren, wie die unserer Vulkane (H_2O, NaCl, KCl etc.), welch' letztere ja auch sehr verschiedene Laven liefern. Völlig unabhängig scheinen die Mineralisatoren von der Zus. der Magmen nicht zu sein, sonst könnte man sich den Reichtum an Dipyr und Turmalin in den Kalken der Ophit- und Lherzolithkontaktzonen und deren Fehlen in der Granitkontaktzone nicht erklären. Wo die Mineralisatoren den Sedimenten granitähnliche Zus. verliehen haben, wird deren Resorption das Granitmagma wenig ändern, wurden aber Kalke resorbiert, so mufsten erheblich abweichende endomorphe Glieder entstehen. Hierfür scheint Vf. der allen basischen Gesteinen des Kontaktbereiches gemeinsame Reichtum an Hornblende und Biotit und deren Gebundensein an kalkige Sedimente zu sprechen. Vf. glaubt, dafs derartigen Resorptionen eine allgemeinere Bedeutung für die Entstehung basischer Granitkontaktfacies zukomme, ohne dafs aber alle Diorite, Gabbros etc. auf diese Weise entstanden zu sein brauchten. Dafs in anderen Gebieten, z. B. bei Kristiania, solche Einschmelzungen fehlen, soll darauf beruhen, dafs der Granit dort in geringerer Tiefe, also rascher erstarrte. (Bull. d. serv. de la Carte géol. de la France etc. **64.** 68 SS. 1898; N. Jahrb. f. Mineral. **1900.** I. 57—61. Ref. Mügge.) Hazard.

J. P. **Gomes**, *Bitumen von Libollo (Provinz d'Angola).* Vf. beschreibt als *Libollit* ein neues asphaltähnliches Mineral, das dem Albertit am nächsten zu stehen scheint. In einer späteren Notiz wird die chemische Zus. des Libollits wie folgt angegeben, und zwar A. mit B. ohne die Verunreinigungen, welche aus wenig freier Kiesels., ziemlich viel Eisen und vorwiegend kieselsaurer Thonerde bestehen:

	H	O	N	C	Verunreinigungen
A.	7,83	8,80	1,71	74,74	6,92
B.	8,412	9,415	1,837	80,300	—

(Comm. da dir. dos trabalh. geol. de Portugal **3.** 244—50. 290—91; N. Jahrb. f. Mineral. **1900.** I. 18. Ref. Philippi.) Hazard.

F. C. Thiele, *Texaspetroleum.* Das in Corsicana (Texas) gewonnene Öl hat die D. 0,8296 und folgende Zus.:

Naphta	10,8%	D. 0,710
Kerosin	54,5%	D. 0,796
Rückstand	34,7%	D. 0,905.

Aufserdem giebt Vf. noch eine Übersicht einer sorgfältigen Dest. in 12 Fraktionen und deren DD. Das Petroleum steht demnach dem pennsylvanischen sehr nahe. Ein anderes Öl vom „Sour Lake“ hat die D. 0,963, enthält grofse Mengen von KW-stoffen und besitzt eine hohe Viskosität. Festes Paraffin wurde nicht gefunden, wohl aber aromatische KW-stoffe, was auf vegetabilischen Ursprung deutet, andererseits spricht hiergegen die Ggw. stickstoffhaltiger Prodd. und einer grofsen Menge Schwefel. (Amer. Chem. J. 22. 488—93. Dez. 1899.) POSNER.

Analytische Chemie.

Karl Friedheim und **Ernst Brühl**, *Kritische Studien über die Anwendung des Wasserstoffsuperoxydes in der quantitativen Analyse.* Nach einer mit Litteraturangaben belegten Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten über H_2O_2 beschäftigen sich die Vff. eingehend mit den von JANNASCH in dessen „Praktischem Leitfaden der Gewichtsanalyse, Leipzig 1897“ behandelten Trennungsmethoden von Mn, Cr, Bi, Pb, Ag durch H_2O_2. Die Ausfällung der drei letztgenannten als Superoxyde erscheint ihnen den vorzüglichen altbewährten Methoden gegenüber kaum empfehlenswert.

Das zu den Verss. benutzte reinste H_2O_2 stellen Vff. dadurch dar, dafs sie käufliches 3%ig. H_2O_2 bei 1—2 cm Druck zu je $^1/_2$ l vollständig abdestillieren und das etwa 2,5%ige Destillat durch Eindampfen auf dem Wasserbade auf 3—4% konz. Absolut reines, 30—60%ig. H_2O_2 wird erhalten, wenn man $^3/_4$ l des käuflichen Präparates unter möglichst geringem Druck u. Temperatur auf etwa 100 ccm abdestilliert, zum Rest wieder $^3/_4$ l des rohen giebt, auf 100—150 cmm abdestilliert u. s. f. Man erhält hierbei ein Destillat von 0,1—0,5%, während fast der ganze Rest des H_2O_2 im Kolben zurückbleibt u. durch vorsichtiges Dest. sofort in reines hochprozentiges H_2O_2 übergeführt werden kann. Aus 2,5 l des käuflichen 3%ig. H_2O_2 wurden 150 ccm 40%ig. erhalten, während die Ä.-Ausschüttelung nach JANNASCH nur etwa 100 ccm 20%ig. ergeben hätte.

A. Über die Fällung des Mangans durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd. Das durch H_2O_2 gefällte Mn wurde als Sulfat gewogen, indem der Nd. in Schwefels. gel. mit einem Überschufs auf einem Finkenerturm bei 330 bis 340° abgeraucht und das zurückbleibende Sulfat noch einige Minuten bis 360° erhitzt wurde. Das Mangansulfat mufs absolut weifs aussehen, darf bei geringer Temperatursteigerung bis 400° keine Schwefelsäuredämpfe abgeben und mufs weifs bleiben. Die Wägung in dieser Form stimmte mit der als Mn_3O_4 so vollständig überein, dafs beide Reihen zur Bestimmung des Atomgewichtes des Mn benutzt werden können, das sich hierbei zu 55,055 ± 0,001 ergab. Bei der Fällung des Mn durch H_2O_2 aus mit Ammonsalzen versetzter Lsg. wird mit steigendem Ammongehalt die Fällung unvollständiger. Der dabei erhaltene Nd. hat nicht, wie CARNOT angiebt, die Formel Mn_6O_{11}, sondern mit steigendem Ammongehalt nähert sich seine Zus. dem Werte MnO_2. H_2O_2, ist also nicht unter allen Umständen ein zuverlässiges Fällungsmittel für Mn, geschweige denn ein zuverlässiges Trennungsmittel.

B. Trennung des Mangans von Kupfer. Hierbei wurde das Cu durch Elektrolyse, das Mn als Sulfat bestimmt, die Trennung aber genau nach der Vorschrift von JANNASCH vorgenommen. Es zeigte sich, dafs das Mn beträchtliche Mengen Cu mitreifst, andererseits eine nicht zu vernachlässigende Menge Mn in Lsg.

bleibt. Die anscheinend völlig genauen Resultate von JANNASCH in der Form von Mn_3O_4 u. CuO sind nur durch Ausgleich von Fehlern entstanden, indem ein Defizit an Mn das Gewicht des Mn_3O_4 nur halb so stark beeinflufst, als das von $MnSO_4$, ferner bei Ggw. von Ammonsalzen ein sauerstoffreicheres Oxyd ausfällt, andererseits bei Fällung des Kupfers durch NaOH das gel. gebliebene Mn mit niedergeschlagen wird. Bei einem Vers. blieben beim Mn 2,5 % des vorhandenen CuO, beim Cu 12 % des zur Trennung angewandten Mn.

C. Trennung des Mangans von Zink. Das Zink wurde elektrolytisch in überschüssigem NaOH bei 50° u. einer kathodischen Stromdichte von ca. 1 Ampère bestimmt. Bei der Trennungsvorschrift von JANNASCH fällt zwar alles Mn durch H_2O_2 aus, reifst aber stets Zn mit. Der Verlust an Zn wird bei Bestimmung desselben als Carbonat aus schwefels. Lsg. dadurch ausgeglichen, dafs stets Schwefels. eingeschlossen wird. Andererseits ist beim Glühen des Zn-haltigen Mn_3O_4 eine Reduktion des ZnO u. Verflüchtigung von Zn nicht ausgeschlossen. Die von JANNASCH benutzte Prüfung des Mn_3O_4 auf Zn durch Extraktion mit verd. Essigs. ist unbrauchbar, da hierbei, wie Verss. gezeigt haben, die Essigs. das Zn nicht herauslöst.

D. Trennung von Mangan und Nickel. Die Bestimmung des Ni geschah durch Elektrolyse des Ammonoxalatdoppelsalzes bei 50° u. einer kathodischen Stromdichte von $^3/_4$, beim Schlufs von 1 Ampère. Die Trennungsweise von JANNASCH erwies sich als völlig unbrauchbar, es blieben grofse Mengen von Mn bei der Fällung in Lsg.

Anwendung von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd zur Trennung des Chroms von Mangan, Eisen u. Aluminium. Die Titerstellung der Chromlsg. geschah durch Fällung der durch NH_3 eben alkal. gemachten Kaliumdichromatlsg. durch Mercuronitrat und Wägung als Cr_2O_3. Chloride und Mangansalze stören die Fällung nicht. Eine völlige Oxydation einer Chromisulfatlsg. war durch alkal. H_2O_2 nicht erreichbar. Die Verss. ergaben, dafs eine Trennung des Chroms von Mn, wie von Al überhaupt durch H_2O_2 nicht stattfindet, indem die beiderseitigen Ndd. bis $^1/_3$ des anderen Oxydes einschliefsen. Die anscheinend richtigen Resultate von JANNASCH sind nur durch Kompensation der Fehler entstanden. Auch bei der Trennung von Cr und Fe liefs sich in allen Fällen im Eisennd. Chrom nachweisen, und zwar bis 10 % der eingewogenen Chrommenge. Andererseits enthielt sämtliches Chromoxyd Spuren von Fe, vermutlich wird Eisenoxyd durch H_2O_2 zu Eisens. oxydiert.

Die Vff. fassen die Resultate ihrer Arbeit, wie folgt, zusammen: 1. Die Fällung des Mn als höheres Oxyd durch ammoniakal. H_2O_2 bei Ggw. von viel Ammonsalzen, also auch aus stark sauren Lsgg., ist unvollständig. Daher kann dieses Reagens weder zur quantitativen Fällung, noch zur Trennung des Mn verwendet werden, falls obige Bedingungen vorliegen. 2. Die Oxydation einer Chromisalzlsg. durch alkal. H_2O_2 ist unvollständig. Daher kann dieses Reagens nicht dazu dienen, um Cr von anderen Metallen zu trennen, deren Hydroxyde in Alkalinatron oder NH_3 unl. sind. (Z. anal. Ch. **38**. 681—710. Dez. [Aug.] 1899. Anorg. Lab. d. Univ.Bern.) WOY.

Berthelot, *Über eine allgemeine Methode zur Bestimmung der Elemente in den organischen Verbindungen.* Vf. legt in ausführlicher Weise dar, wie bei den kalorimetrischen Bestimmungen in der Bombe bei Anwendung von komprimiertem Sauerstoff gleichzeitig auch die einzelnen Elemente der betreffenden Verb., mit welcher die kalorimetrische Bestimmung gemacht worden ist, ermittelt werden können. Die Verbrennung in der Bombe führt im wesentlichen zu demselben Resultat, wie eine Verbrennung und Veraschung. Besonders vorteilhaft ist diese neue analytische Methode bei der Bestimmung der Metalloide. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1002—5. [11/12.* 1899.].) HESSE.

Armand Valeur, *Über die Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen.* Veranlaſst durch die Mitteilung von BERTHELOT (s. vorst. Ref.) berichtet Vf. über ähnliche Verss. zur Bestimmung der Halogene in den organischen Verbb. bei der Verbrennung der letzteren in der kalorimetrischen Bombe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1265—67. [26/11.* 1899]. Collège de France.) HESSE.

A. C. Huysse, *Einige mikrochemische Reaktionen.* Zum mikrochemischen Nachweis von Kalium eignet sich das Natriumwismutthiosulfat, $Na_3Bi(S_2O_3)_3$, in wss.-alkoh. Lsg. Man bereitet es, indem man Wismutsubnitrat in wenig Salzs. l., dann so viel W. zufügt, bis ein dicker, weiſser Nd. entsteht, nun mit Natriumthiosulfat in Lsg. bringt und so viel A. zufügt, daſs eben ein Nd. entsteht, welcher durch vorsichtigen Zusatz von W. gerade wieder in Lsg. gebracht wird. Das Reagens muſs immer frisch bereitet werden, da es sich bald unter Ausscheidung von Schwefelwismut zers. Bei Zufügung von K-Salzen in äuſserst geringer Menge bilden sich eigentümliche gelbgrüne Nädelchen von $K_3Bi(S_2O_3)_3$, welches in A. viel weniger l. ist als das Na-Salz. Ammoniumsalze wirken auf das Reagens nicht sichtbar ein. Erdalkalien geben weiſse, amorphe Ndd. Nur bei Anwesenheit von Cs und Rb ist das Reagens nicht zu gebrauchen, da gelbgrüne Nadeln von Cäsium- und Rubidiumwismutchlorid entstehen. — Zum mikrochemischen Nachweis von Thiosulfaten empfiehlt Vf. das Thallonitrat. Es gelang, damit noch 0,01 mg nachzuweisen.

Reaktionen auf Indium. Fügt man zu etwas Indiumchlorid H_2SO_4, treibt durch Erhitzen die HCl aus, löst in einem Tropfen W. auf u. setzt ein Körnchen Cäsiumchlorid zu, so entstehen schöne, farblose Oktaeder von Indium-Cäsiumalaun. Indiumchlorid, mit NH_4F im Überschuſs versetzt, giebt groſse, farblose Oktaeder von Indiumammoniumfluorid. Mit Quecksilberammoniumrhodanid geben Indiumsalze noch in sehr verd. Lsg. einen aus farblosen Krystallen bestehenden Nd. Cu, Cd, Zn u. Co, welche ebenfalls, wenn auch anders geformte Krystalle geben, müssen vorher entfernt werden. Endlich läſst sich die Unlöslichkeit des Oxalats zum Nachweis benutzen. Dasselbe, dem Zinkoxalat äuſserlich ähnlich, unterscheidet sich von demselben dadurch, daſs es sowohl in Ammoniak wie in verd. HCl unl. ist. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **11**. 355—59. 24/12. 1899.) MUHLERT.

C. Wolowski, *Bestimmung des Chlors im Chlorkalk.* Vf. bestimmt den Gehalt einer Chlorkalklsg., indem er mit ihr direkt eine mit Schwefels. angesäuerte KJ-Lsg. von bekanntem Gehalte bis zur Farblosigkeit titriert. Zum Nachweis des noch freien Jods dient Chlf., das sich noch mit so geringen Mengen Jod rosa färbt, mit welchen Stärkekleister keine Bläuung mehr giebt. Zur Erleichterung der Farbenerkennung wird in sich zuspitzenden Probiergläschen titriert. Vf. benutzt kleine Büretten mit Glashahn von etwa 10 ccm Inhalt, deren Enden so ausgezogen sind, daſs 20 Tropfen genau 1 ccm sind, u. zählt die Tropfen. (Z. anal. Ch. **38** 711—13. Dezember [18/8.] 1899. St. Petersburg.) WOY.

L. Vanino und **O. Hauser**, *Über eine neue Trennung von Chlor und Jod.* Das Verf. basiert auf der Beobachtung, daſs Chlorsilber (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3116; C. **99**. I. 408) von *Formaldehyd* leicht, Jodsilber dagegen nicht reduziert wird, die Trennung, welche völlig quantitativ ist, führt man wie folgt aus. Der durch $AgNO_3$ erhaltene Nd. wird durch Dekantieren mit h. W. ausgewaschen und das Waschw., das möglichst wenig vom Nd. enthalten soll, filtriert. Der Rückstand wird im Becherglas mit 25 ccm einer Auflösung von 50 g Pottasche in 100 g W. und mit 5 ccm einer 42%ig. Formaldehydlsg. auf 30—40° erwärmt und bleibt dann so lange in der Fl., bis die Gasentw. aufgehört hat, was nach etwa $^1/_2$ Stunde der Fall ist. Auch das auf dem Filter Befindliche wird mit der auf 40° erwärmten Lsg. reduziert. Aus dem so gewonnenen Gemisch von Ag und AgJ l. man das Metall durch verd.

h. Salpeters. heraus u. bringt das wie üblich vorbereitete AgJ zur Wägung; das in's Filtrat gegangene Ag wird durch Salzs. gefällt. — Die Anwendung der Goochtiegel ist bei dieser Trennung zu vermeiden, da der Asbest das AgCl-AgJ-Gemisch zu fest ansaugt und eine vollständige Reduktion des AgCl durch das Reagens unmöglich macht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3615—17. 8/1. [20/12. 1899.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

P. E. Browning u. **G. P. Hutchins**, *Bestimmung des Thalliums als Chromat.* CROOKES zeigte (Chem. News **8**. 255), dafs das durch Hinzufügen von Kaliumdichromat zur alkal. Lsg. eines Thalliumoxydulsalzes gefällte Chromat die Konstitution eines neutralen Salzes hat und swl. in W. ist (100 Tle. W. lösen bei 100° etwa 0,2 und bei 60° C. etwa 0,03 Tle.). Vf. suchte diese Rk. für die gravimetrische Bestimmung des Tl zu verwenden und benutzte dazu $TlNO_3$. Es zeigte sich empfehlenswert, die Lsg. auf 70—80° C. zu erhitzen u. einige Tropfen Ammoniak oder besser Kaliumcarbonat hinzuzufügen, ehe das Fällen des Tl_2CrO_4 mit Kaliumdichromat vorgenommen wurde. Die Fehler schwankten zwischen —0,0011 und +0,0009 g. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **8**. 460—62. Kent Chemical Laboratory of Yale University.) HAZARD.

E. Wörner, *Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Harnsäure auf Grund der Fällung als Ammonurat.* Anstatt bei der Methode von HOPKINS die Harns. im Ammonuratnd. durch Titration mit Kaliumpermanganat zu bestimmen, löst Vf. das Ammonurat in Natronlauge, treibt durch Erwärmen das Ammoniak aus u. bestimmt den Harnsäurestickstoff nach KJELDAHL. E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3266; C. **99**. I. 399) hat gezeigt, dafs selbst bei 36-stündigem Erhitzen mit Normalalkalilauge im Rohr nur sehr wenig Ammoniak abgespalten wird, so dafs bei dem kurzen Erhitzen, welches zum Austreiben des Ammoniaks notwendig ist, eine merkbare Zers. der Harns. nicht zu befürchten ist. — Das Verf. ist folgendes: In 150 ccm auf 40—45° erwärmten Harnes werden 30 g Ammoniumchlorid aufgelöst. Nach $^1/_2$—1 Stde. wird der Nd. filtriert; der mit 10%iger Ammonsulfatlsg. chlorfrei gewaschene Nd. wird in h. 1—2%iger Natronlauge gel. u. die Lsg. so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Ammoniak vollständig ausgetrieben ist. Hierauf wird die alkal. Lsg. nach KJELDAHL weiter verarbeitet. 1 ccm 0,1 Normalschwefelsäure entspricht 0,0042 g Harnsäure. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 70—77. 30/12. [19/11.] 1899. Berlin. Chem. Abteil. des physiol. Inst.) SIEGFRIED.

N. Schoorl, *Über die quantitative Bestimmung von Zucker im Harn.* Nach Vf.'s Erfahrung bedient man sich zum qualitativen Nachweis am besten der WORM-MÜLLER'schen Methode, nämlich der Einw. von FEHLING'scher Lsg. bei ungefähr 70° C. Die LEHMANN'sche Methode der quantitativen Zuckerbestimmung im Urin führt Vf. folgendermafsen aus: 20 ccm FEHLING'scher Lsg. werden mit einer höchstens 95 mg Glucose entsprechenden Menge Urin versetzt, auf 50 ccm aufgefüllt, 2 Min. kräftig gekocht u. auf 60° C. abkühlen gelassen. Nun spült man mit 10 ccm KJ-Lsg. das Thermometer ab, giebt 10 ccm 25%ige H_2SO_4 zu u. titriert zugleich mit Thiosulfat. — Bei der quantitativen Zuckerbestimmung durch Polarisation ist zu beachten, dafs man zum Klären des Harns nicht basisches, sondern neutrales Bleiacetat nehmen mufs. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **11**. 359—66. 24/12. 1899. Chem.-pharm. Lab. Univ. Amsterdam.) MUHLERT.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co.**, *Verfahren zur Darstellung von Dichininkohlensäureester.* Bei dem durch Patent 90848 geschützten Verf. zur Darst. des Chininchlorkohlensäureesters wird Chinin mit Phosgen in Reaktion gebracht:

$$COCl_2 + 2C_{20}H_{24}N_2O_2 = CO{<}{}^{C_{20}H_{23}N_2O_2}_{Cl} + C_{20}H_{24}N_2O_2HCl.$$

Durch einfache Änderung der Mengenverhältnisse kann man das zweite Chloratom nicht durch den Chininrest ersetzen, es ist nämlich auch das Lösungsmittel von Einflufs auf den Verlauf der Reaktion. Bei Anwendung der entsprechenden Mengenverhältnisse u. Pyridin oder Chloroform an Stelle von Bzl. gemäfs dem Hauptpatent als Lösungsmittel erhält man gemäfs der Gleichung:

$$COCl_2 + 4C_{20}H_{24}N_2O_2 = CO{<}{}^{C_{20}H_{23}N_2O_2}_{C_{20}H_{23}N_2O_2} + 2(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)$$

Dichininkohlensäureäther, *Carbonylchinon oder Chinincarbonat.*

Der Dichininkohlensäureester schm. bei 186,5° und ist unlöslich in W. und Bzn., ebenso in Ä., aufser wenn er frisch durch Alkalien gefällt ist, dagegen ll. in A., Bzl., Chloroform u. Säuren; er reagiert neutral u. ist völlig geschmacklos. Beim Kochen mit W. zeigt er sich beständig, dagegen wird er durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien in Chinin verwandelt, noch leichter durch Erwärmen mit Säuren, ja sogar schon beim blofsen Stehenlassen der sauren Lsgg. Die schwefelsaure Lsg. fluoresziert stark grünblau. Der Körper giebt keinen *Herapathit*, dagegen die *Thalleiochinreaktion*. Seinen Eigenschaften nach steht der Dichinonkohlensäureester dem Chlorkohlensäureester des Chinins sehr nahe. Namentlich auffallend ist die neutrale Reaktion, welche auch den Dichininkohlensäureester auszeichnet, obgleich er einen Chininrest mehr als der Chlorkohlensäureäther des Chinins enthält. Dieser Mangel an Basizität hindert indessen, wie beim letzteren, die Salzbildung keineswegs. Mit Säuren erhält man leicht wohl charakterisierte, schön krystallisierende Salze, welche häufig mit Krystallwasser krystallisieren. Diese Salze sind im trockenen Zustande sehr beständig, dagegen zeichnen sie sich durch die oben erwähnte grofse Zersetzlichkeit ihrer wässerigen Lsgg. aus, indem sie sich beim Stehenlassen der letzteren, noch leichter aber beim Erwärmen in die entsprechenden Chininsalze umwandeln. Die Salze werden durch Einw. molekularer Mengen des Dichininkohlensäureäthers und der betreffenden S. gewonnen; es wurden u. a. dargestellt und analysiert:

Das neutrale schwefelsaure Salz von der Zusammensetzung:

$$CO{<}{}^{C_{20}H_{23}N_2O_2}_{C_{20}H_{23}N_2O_2} \cdot H_2SO_4.$$

Das neutrale chlor- und bromwasserstoffsaure Salz:

$$CO{<}{}^{C_{20}H_{23}N_2O_2}_{C_{20}H_{23}N_2O_2} \cdot 2HCl \text{ (bezw. } 2HBr),$$

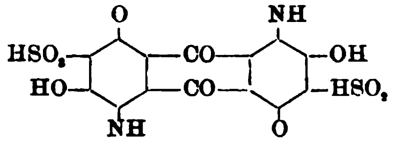
ferner das neutrale und das saure salicylsaure Salz von der Zus.:

$$CO{<}{}^{C_{20}H_{23}N_2O_2}_{C_{20}H_{23}N_2O_2} \cdot 2[C_6H_4(OH)COOH], \text{ bezw.:}$$

$$CO{<}{}^{C_{20}H_{23}N_2O_2}_{C_{20}H_{23}N_2O_2} \cdot 4[C_6H_4(OH)COOH].$$

Der Dichininkohlensäureester u. eventuell seine Salze sollen medizinische Verw. finden. In analoger Weise lassen sich selbstverständlich auch die Kohlensäureester anderer Chinaalkaloide, z. B. des Cinchonidins, gewinnen, nur mufs man entsprechend dem geringeren Molekulargewicht des Cinchonidins etwas mehr Phosgengas zur Einw. bringen. Der *Dicinchonidinkohlensäureester* schm. bei 117°, ist geschmacklos u. löst sich schwer in Ä., leicht in Chloroform, Bzl. und A. Durch Erwärmen mit Säuren wird er in Cinchonidin übergeführt. Die Thalleiochinreaktion liefert der Körper nicht. (Patentbl. **20**. 916. DRP. 105666. 22/7. 98.; II. Zus.-Pat. zu 90848. 29/10. 95.; vgl. I. Zus.-Pat. 93698. C. **97**. II. 1064.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Isolierung von chinonimidartigen Zwischenprodukten bei der Behandlung von Dinitroanthrachinonen mit rauchender Schwefelsäure.* Zur Isolierung von zu weiteren Umwandlungen geeigneten Zwischenprodd., welche bei der Behandlung von Dinitroanthrachinonen mit rauchender Schwefels. entstehen und den Charakter von Chinonimiden besitzen, verfährt man folgendermafsen: Man giefst die durch Erhitzen z. B. von 1,5 Dinitroanthrachinonen mit rauchender Schwefels. (10—50 % SO_3-Gehalt), mit oder ohne Zusatz eines Reduktionsmittel u. mit oder ohne Zusatz von Bors. auf 100 bis 150° bis zur Wasserlöslichkeit erhaltenen Schmelzen unter möglichster Vermeidung von Temperaturerhöhung in geeignete, stark abgekühlte Salzlsgg. (z. B. auf — 10° abgekühlte 20%ig. Chlorkalium- oder Chlornatriumlsg.). Die erhaltenen Zwischenprodd. haben z. B. die Konstitution:



Chinonimid der Diamidoanthrachysondisulfosäure. Das 1.8-Dinitroanthrachinon verhält sich ganz analog. Diese Verbb. lassen sich weiter verarbeiten; sie werden z. B. durch Reduktion in die entsprechenden Diamidoverbb., durch Behandeln mit W. oder verdd. SS. in Anthradichinone der entsprechenden Hexaoxyanthrachinondisulfos. unter Abspaltung von Ammoniak übergeführt. (Patentbl. **20**. 874. DRP. 105567. 20/10. 97.)

Farbstoffe. **Leopold Cassella & Co.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung neuer Polyazofarbstoffe.* Das Verfahren bezweckt die Darstellung neuer u. wertvoller asymmetrischer Polyazofarbstoffe der im Pat. 80003 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 515 u. C. **95**. I. 1198) beschriebenen Farbstoffgruppe:

$$P<^{\beta_1\alpha_4\text{-Amidonaphtol } \beta_2\beta_3\text{-disulfos.} — X}_{Y},$$

und zwar soll an Stelle von P hier p-Diamidodiphenylamin Verwendung finden. Es hat sich gezeigt, dafs der Zwischenkörper

$$\text{II—N}{=}\text{N—}C_6H_4\text{—NH—}C_6H_4\text{—N}{=}\text{N—}C_{10}H_3{<}^{OH}_{(SO_3H)_2}\text{N}{=}\text{N—I}$$
(Tetrazodiphenylamin)

trotz seiner freien reaktiven Gruppen (NH, OH) genügende Beständigkeit besitzt, um dem zum Aufbau der unsymmetrischen Kombinationen benutzten Verfahren unterworfen werden zu können, u. ferner hat sich ergeben, dafs die Diazogruppe I zuerst in Reaktion tritt. Dies ist für die Struktur und Eigenschaften der Farbstoffe von Wichtigkeit. Besonders sind es die asymmetrischen Kombinationen, die Sulfoss. der Naphtole, Naphtylamine u. Amidonaphtole an erster Stelle, Metadiamine an zweiter Stelle enthalten, welche wertvolle Eigenschaften besitzen. Sie sind sehr säurebeständig, d. h. sie verändern sich nicht, wenn nach dem Färben von Halbwollgewebe die Wolle noch in saurem Bade nachgefärbt wird. Sie besitzen den für die Färberei erwünschten Grad von Löslichkeit u. zeichnen sich namentlich durch die Fähigkeit aus, durch Nachbehandlung mit Chromaten vollständig fixiert zu werden. Zu ihrer Darst. wird Tetrazodiphenylamin mit einem Molekül β-Amidonaphtoldisulfos. kombiniert, u. nach dem Weiterdiazotieren erfolgt die Vereinigung mit bezw. einem Molekül

γ-Amidonaphtolsulfos.,
$\alpha_1\beta_3$-, $\alpha_1\beta_4$-, $\alpha_1\alpha_4$-, $\beta_1\beta_3$-Naphtylaminsulfos.,
$\alpha_1\beta_2$-, $\beta_1\beta_4$-Naphtolsulfos.

und darauf mit einem Molekül m-Phenylen-, bezw. m-Toluylendiamin.

Die erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle schwarz, sind säurebeständig und lassen sich durch Nachchromieren vollständig fixieren. (Patentbl. **20**. 856. DRP. 105201. 15/1. 95.)

Schlufs der Redaktion: den 15. Jan. 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 6. 7. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Harry C. Jones, *Die elektrolytische Dissociation gewisser Salze in Methyl- und Äthylalkohol, gemessen nach der Siedepunktsmethode.* (Fig. 16.) Damit die Siedepunktserhöhung richtig bestimmt wird, ist es von Wichtigkeit, zwei Fehler zu vermeiden, die in den meisten bisher beschriebenen Apparaten eine Rolle spielen. Es mufs die Strahlung von Wärme von der Thermometerkugel nach der kälteren Umgebung verhindert werden, und es mufs dafür gesorgt werden, dafs die im Kühler kondensierte Fl. nicht direkt auf die Thermometerkugel zurückfliefst und diese abkühlt. Der Vf. verwendet den App. (Fig. 16). In dem Siedegefäfs *A* steht der unten offene Platincylinder *P*, in dem sich Stücke Platinblech befinden, die ein ruhiges Sieden bewirken und gleichfalls die Strahlung nach und von unten verhindern. Die im Kühler *C*, der bei A_1 eingesetzt ist, kondensierte Fl. tropft in den zwischen dem Platincylinder und der Glaswand befindlichen ringförmigen Raum und vermischt sich nur von unten oder durch Überkochen mit der Fl. innerhalb des Platincylinders. *M* ist ein 12 cm hoher, 1,5 cm dicker Asbestmantel, der besser wirkt als ein Flüssigkeitsmantel, da nicht zwischen ihm und dem Siedegefäfs kalte Luft zirkulieren kann. *S* ist ein Eisendreifufs, *R* ein Asbestring, dessen innere Öffnung von $3^1/_2$ cm mit einem Kupferdrahtnetz bedeckt ist, auf welchem das Siedegefäfs ruht.

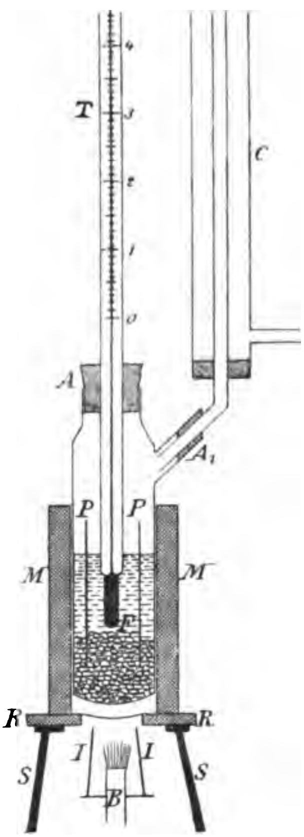


Fig. 16.

Es wurde die molekulare Siedepunktserhöhung des *Methylalkohols* durch Versuche mit Acetanilid, Acetamid, Diphenylamin und Triphenylamin übereinstimmend zu 8,4 im Mittel bestimmt, und dieser Wert wurde den Berechnungen der Versuche mit Salzen zu Grunde gelegt. Für Äthylalkohol wurde die Konstante 11,5 benutzt. Die allgemeinen Ergebnisse der Verss. mit Salzen lassen sich aus der folgenden, zum Teil durch Interpolation berechneten Tabelle erkennen. Für die Dissociation in W. wurden die Werte aus der Leitfähigkeit eingesetzt, für die Dissociation in den Alkoholen die vom Vf. nach der Siedemethode ermittelten:

Substanz	Normalität	Dissociation in Prozenten		
		Wasser	Methylalkohol	Äthylalkohol
KJ	0,1	88	52	25
NaJ	0,1	84	60	33
NH_4J	0,1	—	50	—
KBr	0,1	86	50	—
NaBr	0,1	86	60	24
NH_4Br	0,2	—	49	21
CH_3COOK	0,1	83	36	16
CH_3COONa	0,1	—	38	14
$Ca(NO_3)_2$	0,1	—	15	5.

Da die Dielektrizitätskonstanten 75,5—80, 32,6—34,05 und 25,7—26,0 sind ergiebt sich eine Abnahme der Dissociation mit der Dielektrizitätskonstante, aber keine Proportionalität. Es soll noch das Verhalten von Lsgg. in Ameisens., Allylalkohol, Aceton, Nitrobenzol und o-Nitrotoluol unters. werden. (Z. physik. Ch. **31**. 114—41. Jubelband 22/12. 1899. John Hopkins Univ.) BODLÄNDER.

James Walker und **William Cormack**, *Die Dissociationskonstanten sehr schwacher Säuren.* (J. Chem. Soc. London **77**. 5—20. Dundee. Univ.-College. Jan. — C. **1900**. I. 85.) POSNER.

J. G. C. Vriens, *Untersuchungen über Adsorption.* Es wurde die Adsorption von Salpeters. durch Filtrierpapier mittels Messung der Änderung der Leitfähigkeit nach der Filtration durch Papier oder dem Schütteln mit Papier untersucht. Es ergab sich, daſs die Konzentrationsabnahme, welche die S. bei der Filtration durch eine Anzahl Filter erleidet, dieser Filterzahl proportional ist. (Z. physik. Ch. **31**. 230—34. Jubelband. 22/12. 1899. Nymegen.) BODLÄNDER.

Heinrich Goldschmidt, *Die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.* Nach Versuchen von **Anton Messerschmitt**. Bei Rkk. zwischen Fll. und festen Körpern kann häufig die wahre Reaktionsgeschwindigkeit deshalb nicht beobachtet werden, weil der feste Körper sich langsamer l., als er durch die Rk. in der Fl. verbraucht wird. Weit schneller als die Sättigung mit einem festen Körper erfolgt meist die Herstellung des Verteilungsgleichgewichtes eines Körpers zwischen zwei unter sich nicht mischbaren Lösungsmitteln. Wenn dann eine Rk. nur in der einen Fl. verläuft, kann man deren Geschwindigkeit studieren, wobei als besonderer Vorteil erreicht wird, daſs sich dadurch auch die Geschwindigkeit sehr rascher Rkk. vermindern läſst. Dies geschieht dadurch, daſs die in jedem Moment in der einen Fl. vorhandene Menge eines reagierenden Stoffes sehr klein gemacht werden kann, wenn von dem anderen Lösungsmittel genügend viel vorhanden ist. Für die Bestimmung der Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit muſs noch ein Faktor berücksichtigt werden, der die Verteilung des reagierenden Stoffes zwischen den beiden Lösungsmitteln und deren relative Menge zum Ausdruck bringt.

Es wurde die Verseifung des Äthylacetats in wss. Lsg. bei Ggw. von Bzl. als zweites Lösungsmittel untersucht. Dabei stellte sich heraus, daſs für die Konstante ganz übereinstimmende Werte nur erhalten werden, wenn man auch in Betracht zieht, daſs die Verseifung des Esters unter den gewählten Versuchsbedingungen kein ganz vollständig verlaufender Prozeſs ist. Wegen der Ggw. des Bzl. wird die Verseifung begrenzt durch die B. des Esters aus A. und S., und es muſsten deshalb auf diesen Fall die Gleichungen für die Geschwindigkeit unvollkommen verlaufender Rkk. mit Berücksichtigung des Einflusses des zweiten Lösungsmittels angewandt werden. Dabei ergab sich dann eine gute Konstante. Als bimolekulare Rk. wurde

die Verseifung des Äthylacetats durch Barytlsg. bei Ggw. von Bzl. untersucht. Auch hier erhält man nach Berücksichtigung aller Korrektionen denselben Wert für die Verseifungsgeschwindigkeit wie bei den Versuchen im homogenen System. (Z. physik. Ch. **31**. 235—49. Jubelband. 22/12. 1899. Heidelberg.) Bodländer.

E. van de Stadt, *Über die Löslichkeit der organischen Säureanhydride in Wasser.* Es wird vielfach angegeben, daſs die organischen Säureanhydride als solche nicht im W. l. seien, sondern erst nach dem Übergange in Säuren. Der Vf. zeigte aber, daſs Phtalsäureanhydrid beim langen Schütteln mit W. eine Lsg. giebt, die mehr Natronlauge neutralisiert, als eine gesättigte Lsg. der Phtalsäure. Das kann nur daran liegen, daſs die Lsg. neben der Phtals. auch noch unverändertes Anhydrid enthält. Schüttelt man W. mit Phtals. u. Phtalsäureanhydrid, so steigt die Acidität der Lsg. über die der gesättigten Phtalsäurelsg. u. geht erst beim längeren Schütteln auf den normalen Wert zurück. Gleiches trat noch schärfer bei Verss. mit Bernsteins. und ihrem Anhydrid hervor. (Z. physik. Ch. **31**. 250—54; Jubelband 22/12. 99. Amsterdam.) Bodl.

G. Bredig und R. Müller von Berneck, *Über anorganische Fermente I. Über Platinkatalyse und die chemische Dynamik des Wasserstoffsuperoxyds.* Die Kontaktwirkung der Metalle ist bei vielen Reaktionen dieselbe, wie die Wirkung geformter u. ungeformter organischer Fermente. Wegen ihrer Unveränderlichkeit sind daher die Metalle zur Unters. der Fermentwirkung gut geeignet. Besonders aber gilt dies für die kolloidalen Metallflüssigkeiten, welche eine Dosierung des Fermentes gestatten. Die Vff. verwendeten die von Bredig durch Kathodenzerstäubung im Lichtbogen unter W. hergestellten Pseudolsgg. von Platin. Diese wirken qualitativ u. a. auf die Wasserbildung aus Knallgas u. auf die Zers. des Wasserstoffsuperoxyds ebenso wie Platinmohr. Es wurde mit dieser Fl. die Geschwindigkeit der Zers. von Wasserstoffsuperoxyd untersucht. 1 Grammatom Platin in 70 Mill. Liter wirkt noch deutlich katalytisch auf die mehr als millionenfache Menge von Wasserstoffsuperoxyd. Dieselbe Zers. wird in alkal. Lsg. erheblich beschleunigt durch MnO_2, Cl_2O_3, CuO_2 und PbO_2, nicht merklich durch $Fe(OH)_3$. In saurer Lsg. wirkt Eisen am stärksten. Es folgen Co, Cu, Mn, Ni, Pb. Bei konstanter Menge u. konstantem Zustande des katalysierenden Platins erwies sich die Wasserstoffsuperoxydzers. in neutraler und saurer Lsg. als eine monomolekulare Rk., die also nicht nach dem Schema erfolgt:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2,$$

sondern nach dem Schema:

$$H_2O_2 = H_2O + O.$$

In alkal. Lsg. ist das Wasserstoffsuperoxyd zum Teil als Anion enthalten, u. es ist dabei die Menge des freien Wasserstoffsuperoxds und die Geschwindigkeit der Hydrolyse nicht bekannt. Dadurch ist es zu erklären, daſs in alkal. Lsg. sich eine Konstante der Zersetzungsgeschwindigkeit nicht berechnen lieſs. Es kommt hinzu, daſs in alkal. Lsg. die Nebenwirkungen von Spuren von Verunreinigungen, namentlich von Mangan sich sehr empfindlich bemerkbar machen. Es nimmt die Geschwindigkeit der Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds auf Zusatz von Alkali nur bis zu einem Maximum schnell zu und dann allmählich ab. Gleiches Verhalten zeigt nach Jasobson auch die Zers. des Wasserstoffsuperoxyds durch organische Fermente, z. B. durch Emulsin bei steigendem Alkaligehalt. Auch neutrale Elektrolyte üben meist einen schwächenden Einfluſs auf die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Die Platinflüssigkeit ändert ebenso wie organische Fermentlsgg. auch von selbst ihren Zustand und ihre katalytische Wirksamkeit. Indessen verläuft diese Zustandsänderung des Platins so langsam, daſs dadurch die Messungen nicht beeinfluſst wurden. Die Konstante für die Zers. des H_2O_2 in saurer Lsg. nimmt bei steigender Platinkonzentration zu, u. zwar steigt sie auf etwa das Dreifache, wenn die Konzentration

des Platins auf das Doppelte steigt. Auch hierin ist eine Analogie mit der Wirkung organischer Fermente zu erkennen.

Bei einer Steigerung der Temperatur um 10° steigt die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa das 1,7fache. Der Gang der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur läfst sich durch die Formel von Arrhenius ausdrücken. Das Licht scheint ohne erheblichen Einflufs auf die Platinkatalyse zu sein.

Eine sehr grofse Analogie zwischen der Wirkung der Platinflüssigkeit u. der Fermentwirkung tritt darin hervor, dafs auch die erstere durch geringe Spuren gewisser Gifte inaktiviert wird. Die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds wird schon durch $^{1}/_{1000000}$ Molekül Blausäure im Liter erheblich verzögert und fast ebenso stark durch Schwefelwasserstoff, sehr stark auch durch Merkurichlorid. Dabei kann sich die Platinflüssigkeit ebenso wie viele Fermentlsgg. nach geringen Zusätzen von Cyanwasserstoff wieder erholen. Übrigens sind nicht alle „Gifte“ für die Platinlsg. auch Gifte für die organischen Fermente u. umgekehrt. — Zur Deutung der katalytischen Wirkung des Platinmohrs auf die Zers. von H_2O_2 hat Gernez angenommen, dafs die auf ihm kondensierte Gasschicht die Übersättigung des W. mit Sauerstoff aufhebt. Die Deutung ist nicht zutreffend, weil dann auch eine übersättigte Kohlensäurelsg. durch die Platinflüssigkeit zum Aufbrausen oder eine Wasserstoffsuperoxydlsg. durch Glaspulver zur beschleunigten Zers. gebracht werden müfste, was beides nicht der Fall ist. Auch der kolloidale Zustand an sich bedingt nicht die Zers., da kolloïdales Eisenhydroxyd auf Wasserstoffsuperoxyd fast gar nicht wirkt. Platinchlorwasserstoff wirkt nicht merklich katalytisch auf Wasserstoffsuperoxydlsg. — Die Vff. besprechen die zur Erklärung der Katalyse aufgestellten Theorien. (Z. physik. Ch. **31**. 258—353. Jubelband 22/12. 1899. Leipzig.) Bodländer.

Wolf Müller, *Über die Änderung des Umwandlungspunktes von Ammoniumnitrat bei 32° durch Kaliumnitrat.* Es wurde die für das reine Salz bei 32° erfolgende Umwandlung des Ammoniumnitrats bei Ggw. von Kaliumnitrat und W. thermometrisch verfolgt. Die Konzentration des Kaliumnitrats in der festen Lsg. im Ammoniumnitrat wurde indirekt durch Bestimmung der in der Lsg. vorhandenen u. der angewandten Menge Kaliumnitrat ermittelt. Aus der Depression des Umwandlungspunktes durch den Zusatz des Kaliumnitrats wurde nach der von Rothmund entwickelten thermodynamischen Formel das Verhältnis der Molekulargröfsen des Kaliumnitrats in der oberhalb u. in der unterhalb von etwa 32° stabilen festen Lsg. in Ammoniumnitrat berechnet. Das Verhältnis ist 4 : 3; danach müfsten unterhalb 32° die Moleküle des in fester Lsg. befindlichen Kaliumnitrats das Vierfache und oberhalb 32° das Dreifache des normalen Molekulargewichtes besitzen. Gleiche Molekulargröfse wie für den Gast ist nach van't Hoff in isomorphen Mischungen auch für den Wirt wahrscheinlich, so dafs auch das Molekulargewicht des festen Ammoniumnitrats unterhalb 32° $(NH_4NO_3)_4$ u. oberhalb $(NH_4NO_3)_3$ wäre. (Z. physik. Ch. **31**. 354—59. Jubelband. 31/12. 1899. Stockholm.) Bodländer.

Hans Euler, *Über die Löslichkeit von Äthylacetat in wässerigen Salzlösungen.* Es wurde die Löslichkeit von Äthylacetat in W. bei Ggw. von Salzen untersucht. Es ergab sich, dafs die durch ein Grammäquivalent hervorgerufene Löslichkeitserniedrigung um so gröfser ist, je verdünnter das Salz ist. Die Reihenfolge der Salze, die nach ihrem Einflusse auf die Löslichkeit des Äthylacetats geordnet werden, ist dieselbe wie bei Ordnung nach dem Einflusse auf die Löslichkeit von Wasserstoff und Stickoxydul. Mifst man die Löslichkeitserniedrigung in Bruchteilen der Löslichkeit, so ergiebt sich, dafs sie um so gröfser ist, je löslicher der aufzunehmende Körper ist. Es scheint, dafs die Löslichkeitserniedrigung hervorgerufen wird durch die Vo-

lumkontraktion des Lösungsmittels oder durch die Vergröfserung des Binnendruckes des Lösungsmittels. (Z. physik. Ch. **31**. 360—69. Jubelband. 31/12. 1899. Stockholm.)
BODLÄNDER.

W. Meyerhoffer und **A. P. Saunders**, *Über reziproke Salzpaare. II. Die Gleichgewichtserscheinungen reziproker Salzpaare bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Doppelsalzes. II. Teil.* (Vergl. Z. physik. Ch. **28**. 953; C. **99**. I. 1012.) Man mufs bei multiplen Punkten von gleicher Phasenzahl solche unterscheiden, die wirklich alle Merkmale eines Punktes der angegebenen Ordnung besitzen, von solchen, bei denen weniger Kurven zusammenstofsen, als der Ordnungszahl entspricht. So ist z. B. der kryohydratische Punkt des Chlorkaliums ein Quadrupelpunkt. Es ist aber die Drucktemperaturkurve Eis, Salz, Dampf, eine Fortsetzung der Kurve Eis, Lösung, Dampf, da der Dampfdruck auf beiden Kurven der des Eises ist. Die Zählung der Phasen allein genügt nicht, um diesen Punkt von einem echten Quadrupelpunkt, z. B. dem Umwandlungspunkte des Glaubersalzes zu unterscheiden, in welchem keine der zusammenstofsenden Druckkurven eine Verlängerung der anderen ist. Bei den Punkten der ersten Art eignet sich zur Diskussion weit besser die Betrachtung der Herabsetzung der Umwandlungstemperatur durch den Fremdkörper. Auch bei gewissen anderen Umwandlungspunkten treten Erscheinungen ein, die den oben besprochenen bei den Kryohydraten herrschenden analog sind. Man gelangt bei Diskussion dieser Fälle zum Begriff eines Existenzfeldes für uneinengbare Lsgg., d. h. für solche Systeme, die bei der Wärmezufuhr keine Verluste durch Verdampfung erleiden, bei denen vielmehr bei der Wärmezufuhr nur ein Hydrat in ein Anhydrid übergeht. Bei der Diskussion der kryohydratischen Erscheinungen ergiebt sich eine Analogie mit der isothermischen Einengung. (Z. physik. Ch. **31**. 370—89. Jubelband 31/12. 1899; Wilmersdorf und Montreal.)
BODLÄNDER.

C. H. Wind, *Zur Gibbs'schen Phasenregel.* Es wird eine einfache Beweisführung für die Phasenregel gegeben, die von Hypothesen frei ist und sich von der von NERNST gegebenen namentlich dadurch unterscheidet, dafs auch die Annahme nicht gemacht wird, dafs alle Bestandteile in allen Phasen, sei es auch in minimaler Quantität, vorhanden seien. (Z. physik. Ch. **31**. 390—97; Jubelband 22/12. 1899. Groningen.)
BODLÄNDER.

Organische Chemie.

Ed. Donath und **Hugo Ditz**, *Zur Oxydation organischer Substanzen mit alkalischer Permanganatlösung.* Auf Grund der thermochemischen Betrachtungen von BERTHELOT (LIEBIG's Ann. Suppl. **6**. 187) kommen Vff. zu dem Resultat, dafs die Einw. von Permanganat auf organische Verbb. in saurer Lsg. weniger energisch verläuft, als in alkal. In alkal. Lsg. ist in den meisten Fällen, in denen polycarbonidische Verff. oxydiert worden sind, als Endprod. *Oxalsäure* neben Kohlensäure gefunden worden. Die Angabe von BERTHELOT, dafs daneben auch *Ameisensäure* auftrete, halten Vff. für unzutreffend, weil diese S. von dem Reagens so schnell oxydiert wird, dafs man darauf eine quantitative Bestimmung der Ameisens. gegründet hat, und andererseits Na_2CO_2H benutzen kann, um bei Oxydationen überschüssig angewandtes $KMnO_4$ wegzunehmen. Alkal. Permanganat benutzt man zur Bestimmung des *Glycerins* (in Fetten) u. des *Acetons* (z. B. im Holzgeist), da diese Verbb. beide glatt ein Mol. $C_2O_4H_2$ neben CO_2 liefern. Fettss., Weins., Milchs. u. Zucker geben alle *Oxalsäure*. *Benzol* und *Toluol* werden von k. alkal. Permanganat sehr wenig angegriffen; *Dimethylbenzole* (besonders o-Xylol) leicht. Schwefelhaltige Verbb. (CS_2, Thiophen) werden so glatt oxydiert, dafs man die Methode zur quantitativen Bestimmung des Schwefels im Benzol und zur Reinigung des rohen Benzols benutzen

kann. (J. pr. Chem. [2] **60**. 566—76. 27/12. [November] 1899. Brünn. Technische Hochschule.) RASSOW.

B. Tollens, K. Weber und **G. H. Clowes**, *Über Methylenderivate der Alkohole und Säuren der Zuckergruppe*. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 951—55. — C. **98**. I. 559.) HAEFCKE.

Eug. Bamberger u. **Jens Müller**, *Über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Quecksilbermethyl* (vorläufige Mittlg. s. Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **6**. 385; C. **98**. II. 1015). Die Einw. von NO_2 auf $Hg(CH_3)_2$ verläuft anders als bei Quecksilberarylen (JAK. KUNZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1528; C. **98**. II. 292), es entsteht unter Oxydation der Methyle die sehr zersetzliche *Imidodihydroxamsäure (Dioxim der Imidodicarbonsäure)*, $HN[C(OH):NOH]_2$. Seidenglänzende, verfilzte, ganz geruchlose, weifse Nadeln. Zers. bei 60°. In k. W. mit stark saurer Rk. l. Löst sich in Alkalien mit orangegelber, bald verblassender Farbe unter B. einer pseudonitrolartigen S. *(Nitrosohydroxamsäure?)* und Entw. eines furchtbar stechenden, diazomethanähnlichen Geruches. Durch Mineralss. entstehen Ameisens., N_2O, NH_3O, CO_2, CO (?) und NH_3. — *Formoxim* liefert mit Stickstoffdioxyd in Ä. bei —10° bisweilen eine der obigen ähnliche *pseudonitrolartige Verbindung*, glasglänzende, durchsichtige Tafeln. F. 80°. In Ä. ll., in W. swl. Wird von Alkalien mit orange Farbe aufgenommen, die durch Salzs. in grünliches, leicht in Ä. übergehendes Blau verwandelt wird. Die saure Lsg. riecht sehr stechend.

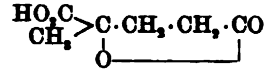
Unter anscheinend denselben Bedingungen erhielt **Heiser**, der die Verss. fortsetzte, bald dieselbe Verb., bald *Formoximnitrat*, $(CH_2:N\cdot OH)_3\cdot HNO_3$. Glänzende, kompakte Prismen aus A. F. ca. 120°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3546—54. 8/1. [11/12. 1899.] Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechnikums.) RASSOW.

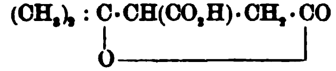
Henry J. Horstman Fenton und **H. O. Jones**, *Die Oxydation organischer Säuren in Gegenwart von Eisen als Ferroverbindung. 1. Teil.* (J. Chem. Soc. London **77**. 69—76. — C. **1900**. I. 167.) POSNER.

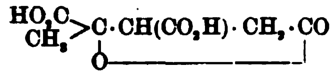
Arthur William Crossley u. **Henry Rondel Le Sueur**, *Konstitutionsbestimmung der Fettsäuren. II. Teil.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 167.) Die Darst. der Äthylisopropylessigs. geschieht folgendermafsen: 24,8 g Natrium, in 300 ccm absol. A. gel., werden mit 200 g Äthylmalonester und 190 g Isopropyljodid 15 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Es entsteht *Äthylisopropylmalonsäureester*, $C_2H_5C(C_3H_7)(COOC_2H_5)_2$. Farblose Fl. von stechendem Geruch, Kp. 232—233°. Derselbe wird 10 Stdn. mit 6 Mol. Kaliumhydrat in alkoh. Lsg. gekocht und liefert so *Äthylisopropylessigsäure*. Diese entsteht auch aus α-Cyanbuttersäureester mit Isopropyljodid und Natriumäthylat und Kochen des so gebildeten *α-Cyanäthylisopropylessigsäureesters* mit 55%ig. Schwefels. (30 Stdn.). Letzterer, $C_2H_5C(C_3H_7)(CN)\cdot COO(C_2H_5)$, ist eine klare, farblose Fl. von pfefferminzartigem Geruch, Kp_{764}. 226 bis 227°. Äthylisopropylessigester liefert beim Behandeln mit rotem Phosphor und Brom *α-Bromäthylisopropylessigester*. (J. Chem. Soc. London **77**. 83—99. Januar. St. THOMAS's Hospital. Chem. Lab.) POSNER.

J. Bredt und **J. B. C. Kershaw**, *Einwirkung von Salpetersäure auf Säuren der Fettreihe, welche die Isopropylgruppe enthalten* (III.). BREDT hat früher über die Einw. der Salpetersäure auf Isobutters., Isovalerians. und Isocaprons. berichtet (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1780; **15**. 2318). Bei der letzteren wird das tertiäre Wasserstoffatom und eine Carboxylgruppe oxydiert, und man erhält *γ-Carboxyvalerolaktonsäure* (I.), die auch aus Isocaprolakton durch HNO_3 entsteht. Analog sind *Pimelinsäure (Isopropylbernsteinsäure)*, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, u. *Terebinsäure* (II.) konstituiert. Sie verhalten sich auch ganz ebenso; sie wurden durch 14-tägiges

Erwärmen mit konz. Salpeters. auf dem Wasserbad oxydiert zu *β-γ-Dicarboxyvalerolaktonsäure* (III.). Das ölige Oxydationsprod. wird erst in das wl. Ba-Salz übergeführt u. dieses verestert zu *β-γ-Dicarboxyvalerolaktonsäurediäthylester*, $C_7H_6O_6(C_2H_5)_2$. Dickes, farbloses Öl. Kp_{10-11}. 175,8—176,9°; Kp_9. 174—175°. Bei der Verseifung mit konz. Salpeters. erhält man die freie *β-γ-Dicarboxyvalerolaktonsäure*, $C_7H_8O_6$.

I. 

II. 

III. 

Krystalle aus wenig W. F. unter Zers. ca. 165° (s. Rach, Liebig's Ann. **234**. 35). Durch trockene Dest. entsteht *Pyrocinchonsäureanhydrid*. Dieses wurde schon von Roser (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1318) in dem Destillat der Oxydationsprodd. des Terpentinöles gefunden. Es ist in diesen nicht als solches vorhanden, sondern entsteht bei der Dest. aus der Dicarboxyvalerolaktonsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3661—66. 8/1. [23/12. 1899.] Aachen.) Rassow.

Henry J. Horstman Fenton und **H. O. Jones**, *Oxalessigsäure*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 170.) Die Darst. der Oxalessigsäure geschieht folgendermafsen: Äpfels. wird in möglichst wenig W. gel. und etwa $^1/_8$ Mol. eines Ferrosalzes zugefügt. Dann wird in einer Kältemischung abgekühlt u. mit so viel eiskalter Wasserstoffsuperoxydlsg. allmählich versetzt, als etwa 1 Atom Sauerstoff entspricht. Dann wird ohne jede Temperaturerhöhung mit $^1/_{10}$ Vol. konz. Schwefels. versetzt und wiederholt ausgeäthert. Ausbeute ca. 22%. (J. Chem. Soc. London **77**. 77—83. Januar.) Posner.

Ch. Ordonneau, *Über die Malate und Tartromalate*. Die im folgenden beschriebenen Malate wurden aus dem rohen Calciumtartrat isoliert, welches aus den bei der Destillation der Weine erhaltenen Rückständen gewonnen werden kann. Calciummalat wird nur in dem Weinstein derjenigen Weine gefunden, welche aus unreifen Weintrauben dargestellt werden. — Nadelförmiges *α-Calciumtartromalat*, $C_4H_4O_6Ca + C_4H_4O_5Ca + 6H_2O$ (bei 100° getrocknet), entsteht beim Behandeln des rohen Calciumtartrats mit sd. W. u. Abkühlen der Lsg. Lufttrocken enthält das Salz 9—10 Mol. H_2O. 100 ccm W. lösen bei 20° 0,27 g, in sd. W. ist das Salz sehr viel leichter l., wird dabei partiell zers. Das Salz kann auch durch Mischen gleicher Tle. Weins. u. Äpfels., Neutralisieren mit NH_3 u. Fällen mit Calciumacetat dargestellt werden — *α-Calciummalat*, $C_4H_4O_5Ca + 2H_2O$, wird durch Behandeln des rohen Calciumtartrats mit einer zum Ersatz der Äpfels. genügenden Menge Weins. gewonnen. — *α-Wein-Äpfelsäure*, $C_4H_6O_6 + C_4H_6O_5$, entsteht beim Auflösen von Weins. in einer w. gesättigten Lsg. von Äpfelsäure. Beim Behandeln der mit NH_3 neutralisierten S. mit Calciumacetat giebt die Wein-Äpfels. das *α*-Calciumtartromalat. — *Calciumdimalat*, $(C_4H_5O_5)_2Ca + 3H_2O$, entsteht bei Einw. der theoret. Menge H_2SO_4 auf rohes Calciummalat, F. > 100°. 20 g Salz und 50 g H_2O geben unterhalb 80° eine klare Lsg. — *β-Calciummalat*, $C_4H_4O_5Ca + 2H_2O$ (bei 100° getrocknet), entsteht beim Kochen von Calciumdimalat mit $^1/_2$ Tle. W. Das *α*- und *β*-Calciummalat unterscheiden sich dadurch, dafs das *α*-Malat mit Rechtsweins die *α*-Wein-Äpfels. u. das wenig beständige, in Nadeln krystallisierende *α*-Calciumtartromalat giebt, während das *β*-Malat unter denselben Bedingungen die *β-Wein-Äpfelsäure*, $C_4H_6O_6 + C_4H_6O_5$, und das beständige in Tafeln krystallisierende *β*-Calciumtartromalat, $C_4H_4O_6Ca + C_4H_4O_5Ca + 6H_2O$ (bei 100° C.), liefert. Beide Malate gaben ein und dasselbe Dimalat. Dem *β*-Calciummalat mufs eine *β*-Äpfels. entsprechen. Dieselbe ist in der

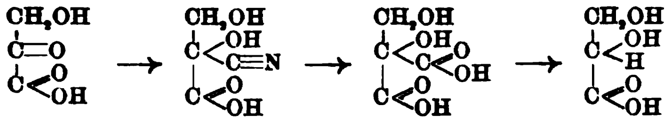
Lsg. enthalten, welche durch Behandeln von β-Malat mit SS. in der Kälte erhalten wird. Durch Einw. von H_2SO_4 auf das β-Malat wurde indessen nur die α-Äpfels. erhalten. Doch war dieses Salz nicht frisch bereitet u. bei längerem Aufbewahren wandelt sich das β-Malat in das α-Salz um. Das α-Malat kann in das β-Malat umgewandelt werden, indem man das Dimalat darstellt. Beim Kochen des letzteren mit 7 Tln. W. scheidet sich das β-Malat aus.

Bestimmung des Calciummalats im rohen Weinstein. 2 g fein pulv. Weinstein werden in 100 ccm sd. W. eingetragen, nach einigen Minuten warm filtriert und die Lsg. bis auf 20 ccm eingedampft. Durch Zusatz von 2 ccm Eg. wird das Calciumtartrat ausgefällt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, der Nd. so lange gewaschen, bis 40 ccm Lsg. erhalten sind. Diese werden auf 10 ccm eingedampft u. mit 75 ccm A. versetzt, der Nd. des Calciummalats abfiltriert, mit Ä. gewaschen, getrocknet und gewogen. Dieses Verf. giebt etwas zu hohe Werte, weil Calciumtartrat etwas l. in Eg. ist u. durch A. gefällt wird. Das Verf. kann zur Best. der Äpfels. in unreifen Weintrauben benutzt werden, indem man die SS. durch Kochen mit Kalkmilch in die Ca-Salze überführt. Bei denjenigen Weinen, bei welchen durch Zusatz von A. Gummi ausgefällt wird, kann das Verf. nicht benutzt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 9—15. 5/1.) Hesse.

G. Denigès, *Über die Oxydation der Citronensäure und der Äpfelsäure mit Permanganat.* Wird eine auf 15° C. abgekühlte Lsg. von 10 g Citronens. in 20 ccm W. in eine Lsg. von 3 g $KMnO_4$ in 100 ccm w. W. gegeben u. das Gemisch durch Kühlen auf höchstens 30—35° gehalten, so entsteht *Acetondicarbonsäure*, welche durch Überführung in die Hg-Verb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 680; C. **99**. I. 874) u. Zers. derselben durch H_2S isoliert werden kann. Wenn die Acetondicarbons. nicht mittels des Hg-Reagens ausgefällt, sondern in Lsg. gehalten wird, so zers. sich die S. unter B. von CO_2 und Aceton. Läfst man das Oxydationsgemisch 4—5 Tage stehen, so scheiden sich bei Anwendung gröfserer Mengen Subst. (300 g Citronens.) prismatisches Manganoxalat, $C_2O_4Mn + 3H_2O$, und oktaëdrisches Manganoxalat, $C_2O_4Mn + 2H_2O$, ab. — Bei der Oxydation von *Äpfelsäure* mit $KMnO_4$ in der Wärme entsteht *Acetaldehyd*, bei vorsichtigem Oxydieren aber bildet sich *Oxalessigsäure*, $HOOC\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$, welche durch Behandeln mit Quecksilberacetat ausgefällt werden kann. Man kann in folgender Weise 0,05 g Äpfels. in 1 l W. nachweisen: Die Lsg. wird mit $^1/_{10}$ Mol. einer Lsg. von 5 g Mercuriacetat und 1 ccm Eg. in 100 ccm W. versetzt, die Fl. durch Filtrieren geklärt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. versetzt. Jeder Tropfen bewirkt einen weifsen Nd. der Hg-Verb. der Oxalessigsäure. (C. r. d. l'Acad des sciences **130**. 32—35. [2/1.*].) Hesse.

W. Alberda van Ekenstein und **C. A. Lobry de Bruyn**, *Die Benzalverbindungen einiger Oxysäuren.* (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 960—62. — C. **99**. II. 863.) Haefcke.

J. H. Aberson, *Über die Aktivität der Oxybrenztraubensäure.* Will fafst die *Oxybrenztraubensäure* als eine Ketonsäure auf. Da sie aber nach Will aktiv ist, steht diese Konstitution im Widerspruch mit der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs. Der Vf. zeigt, dafs die von Stickstoff ganz befreite S. nicht aktiv ist; die Drehung rührt nur von Verunreinigungen her. Dafs die S. eine Ketons. ist, wird dadurch bewiesen, dafs sie bei Erhitzung mit wasserfreier Blausäure ein Nitril giebt, bei dessen Verseifung *Isoweinsäure* entsteht. Diese Säure giebt beim Kochen leicht Kohlensäure ab und geht in Glycerinsäure über. Von der Isoweinsäure wurde ein wl. Bariumsalz, $C_4H_2O_4Ba$, in kleiner Menge erhalten. Die Rk. verläuft nach dem Schema:



Wäre Oxybrenztraubensäure eine Aldehydsäure, so müfste das Nitril in Weins. übergehen. (Z. physik. Ch. **31**. 17—21. Jubelband. 22/12. 1899. Wageningen.) BODL.

C. A. Lobry de Bruyn und **W. Alberda van Ekenstein**, *Darstellung der Formose mittels amorphen Bleihydroxyds.* (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 962—63. — C. **99**. II. 863.) HAEFCKE.

A. Wohl, *Abbau der l-Arabinose.* Nach Art des Abbaues der Glucose (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 730; C. **93**. I. 881) und der Galaktose (WOHL u. LIST, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3101; C. **98**. I. 372) zu Pentosen hat Vf. die leicht zugängliche *l-Arabinose* (I.) zur zugehörigen Tetrose, *l-Erythrose* (II.) abgebaut. Der neue

Zucker gehört sterisch zu Mesoweins. und Erythrit; er wurde bisher nicht krystallisiert gewonnen. — *l-Arabinosoxim.* B. aus kryst. Arabinose und überschüssigem alkoh. Hydroxylamin. Ausbeute 96°/₀ der Theorie. Krystalle. Durch sd. Acetanhydrid u. Natriumacetat erhält man *Tetraacetylarabonsäurenitril*, $CH_2(O \cdot C_2H_3O) \cdot CH(O \cdot C_2H_3O) \cdot CH(OC_2H_3O) \cdot CH(CN) \cdot O \cdot C_2H_3O$. Scheidet sich beim Verdünnen mit W. aus. Krystalle aus W. Liefert bei vorsichtiger Behandlung mit Ag_2O l-Triacetylerythrose, bei energischer l-Erythrosediacetamid. — *l-Triacetylerythrose*, $C_{10}H_{14}O_7$. B. In Methylalkohol bei 35°. Krystalle aus A. F. 134°. In den gewöhnlichen Mitteln und h. W. ll. Reduziert w. FEHLING'sche Lsg. Wird von Alkalien u. SS. schnell zers. Schmeckt schwach bitter. — *l-Erythrosediacetamid*, $C_8H_{16}N_2O_5$. B. In A. bei längerem Stehen mit ammoniakal. Silberoxydlsg. Krystalle aus W. F. 210° unter Zers.; $[\alpha]_D = -7{,}9°$. In W. ll., in absol. A. und Ä. unl. Schmeckt schwach süfs. Sehr verd. w. Schwefels. spaltet zu *l-Erythrose*. Das abgespaltene Acetamid wird zu Ammoniumacetat vereift, die Lsg. nach möglichster Entfernung desselben eingedampft und der Rückstand in A. aufgenommen. Unkrystallis. süfser Sirup. $[\alpha]_D = +32{,}7°$. — *l-Dierythroseimid*:

$$C_8H_{15}O_6N = (CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH—)_2 \cdot NH.$$
(the two CH_2 and CH groups bridged by O)

B. Aus dem Zucker durch Ammoniumcarbonat beim Eindampfen der Lösung. Krystalle aus W. F. 155°. $[\alpha]_D = +136{,}3°$. Schmeckt süfs. Reagiert schwach alkal. Die Lsg. zers. sich beim Kochen mit W. langsam, schnell durch Alkalien. Reduziert warme FEHLING'sche Lösung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3666—72. 8/1. [22/12. 1899.] Berlin. Univ.-Lab.) RASSOW.

Otto Ruff, *d-Erythrose.* In Verfolg seiner Verss. zum Abbau der Glucose (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1573; **32**. 550; C. **98**. II. 279; **99**. I. 827) hat Vf. *d-Arabonsäure* zu *d-Erythrose* und *d-Erythronsäure* oxydiert. Die *d-Erythrose* enthält den Teil des Glucose- und d-Arabinosemoleküls, der zu der primären Alkoholgruppe gehört, sie entspricht daher der Formel I. und geht durch Reduktion in den i-Erythrit (II.) über.

Zur Darst. der *Acylderivate der disubstituierten Thioharnstoffe* müssen die Komponenten eben nur bis zur Lsg. erwärmt werden; von der Dauer dieser Operation hängt die Ausbeute ab; sie ist am besten bei Verwendung von Propionsäureanhydrid. Die Isothiocarbamide sind in W. fast unl., in h. A. ll., in CS_2 sll. u. scheiden sich daraus beim Verdunsten in grofsen Krystallen ab; sie sind in Chlf. und Bzl. ll., in Ä. u. Lg. wl. — *Acetyldiphenylisothiocarbamid*, $HS\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. B. Aus Diphenylthioharnstoff und Acetanhydrid auf dem Wasserbade bis zur Lsg. erhitzt. Ausbeute 45%. Krystalle, F. 96°. In 2 Mol. Natriumhydroxyd l.; auch in NH_3 l. $\left[\begin{matrix}C_6H_5\cdot N\\(C_6H_5)(C_2H_3O)N\end{matrix}\!\!>C\cdot S\right]_2Hg$; B. durch HgO in sd. A.; schweres Krystallpulver. — $HgCl_2\cdot C_6H_5\cdot N:C(SH)\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$; B. durch $HgCl_2$ in k. A. — *Acetyldi-o-tolylisothiocarbamid*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(SH)\cdot N(COCH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. B. Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Ausbeute 70%. Krystalle aus A., F. 103°. $[C_7H_7(C_2H_3O)N\cdot(C_7H_7\cdot N:)C\cdot S]_2Hg$ u. $HgCl_2\cdot C_7H_7N:C(SH)\cdot N(C_2H_3O)\cdot C_7H_7$ gleichen den Phenylverbb. — *Acetyldi-p-tolylisothiocarbamid*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(SH)\cdot N(C_2H_3O)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. B. langsamer und nicht so glatt wie beim o-Tolylderivat. Ausbeute 33%. Krystallpulver aus A., F. 103°. — *Acetyldiphenetylisothiocarbamid*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot N:C(SH)\cdot N(C_2H_3O)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Ausbeute 80%. Krystallpulver aus A., F. 98°. — *Propionyldiphenylisothiocarbamid*, $C_6H_5\cdot N:C(SH)\cdot N(COC_2H_5)\cdot C_6H_5$. B. Durch Propionsäureanhydrid bei kurzem Erwärmen. Ausbeute 80%. Krystalle aus A., F. 93,5°. — *Propionyldi-o-tolylisothiocarbamid*, $C_7H_7\cdot N:C(SH)\cdot N(COC_2H_5)\cdot C_7H_7$. Ausbeute 87%, F. 97,5°. — *Propionyldi-p-tolylisothiocarbamid*, $C_7H_7\cdot N:C(SH)\cdot N(COC_2H_5)\cdot C_7H_7$. Ausbeute 64%, F. 105°. — *Isovaleryldiphenylisothiocarbamid*, $C_6H_5\cdot N:C(SH)\cdot N(COC_4H_9)\cdot C_6H_5$. B. Durch Isovaleriansäureanhydrid. Ausbeute 40%, F. 83°.

Die *Acylderivate der monosubstituierten Thioharnstoffe* werden ebenso und in noch besserer Ausbeute gewonnen. *Acetylphenylthiocarbamid*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot COCH_3$. B. Aus Phenylthioharnstoff u. Acetanhydrid bei kurzem Erwärmen. Ausbeute 98%. Krystalle aus A., F. 139° unter Übergang in die Isoverb. In Chlf., Bzl. und Eg. l., in Ä. wl., fast unl. in W. HgO entschwefelt zu Acetylphenylharnstoff, F. 184°. — *Acetylphenylisothiocarbamid*, $C_6H_5\cdot N:C(SH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot N:C(SH)\cdot N:C(OH)\cdot CH_3$. B. Acetylphenylthiocarbamid beim Erhitzen auf 145°, F. 171°. In 2 Mol. verd. Alkali l. Giebt kein Hg-Salz. — *Acetyl-o-tolylthiocarbamid*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot COCH_3$. Ausbeute 85%. Krystalle aus A., F. 140°. Geht durch Erhitzen über den F. fast quantitativ über in *Acetyl-o-tolylisothiocarbamid*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(SH)\cdot NH\cdot COCH_3$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(SH)N:C(OH)\cdot CH_3$. Krystalle aus A., F. 184°. — *Acetyl-p-tolylthiocarbamid*, $C_7H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Ausbeute 88%, F. 137°. Geht bei stärkerem Erhitzen über in *Acetyl-p-tolylisothiocarbamid*, $C_7H_7\cdot N:C(SH)\cdot NH\cdot COCH_3$ oder $C_7H_7\cdot N:C(SH)\cdot N:C(OH)\cdot CH_3$. Krystalle aus A., F. 176°. — *Acetylphenetylthiocarbamid*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. B. Aus p-Phenetylthioharnstoff. Ausbeute 77%. Krystalle aus A., F. 137°. Liefert bei stärkerem Erhitzen *Acetylphenetylisothiocarbamid*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot N:C(SH)\cdot NH\cdot COCH_3$ oder $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot N:C(SH)\cdot N:C(OH)\cdot CH_3$. Krystalle, F. 196°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3649—60. 8/1. [27/12. 1899]. Göttingen. Agr.-chem. Inst.) RASSOW.

J. T. Hewitt, *Darstellung von Benzolazo-o-nitrophenol*. (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 179.) Das Natriumsalz des Benzolazo-o-nitrophenols giebt in wss. Lsg. Ndd. mit Silber-, Magnesium-, Zink-, Kadmium-, Quecksilber-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Blei-, Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Mangan-, Zinn-, Eisen-, Aluminiumsalzen u. Chromalaun. *Acetylverbindung*. $C_6H_5N{=}N\cdot C_6H_3(NO_2)OCOCH_3$, entsteht beim Erwärmen mit Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid. Gelb-

braune Prismen aus Eg. oder Bzl., F. 120,5°. *Benzoylverbindung*, $C_6H_4N=NC_6H_3(NO_2)OCOC_6H_5$, entsteht beim Kochen mit dem gleichen Gewicht Benzoylchlorid. Kleine, gelbe Krystalle aus Bzl., F. 132°. (J. Chem. Soc. London 77. 99—103. Januar. East London Technical College.) POSNER.

Eug. Bamberger, *Nochmals zur Geschichte der Diazoniumsalze.* Entgegnung auf die Notiz von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3135; C. **1900**. I. 114). Vf. hat, wenn er auch das *Diazonium* als „unechtes" Ammonium bezeichnet, doch zuerst die Folgerungen aus dem Symbol ($C_6H_5N : N$) gezogen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3633—35. 8/1. [21/12. 1899]. Zürich.) RASSOW.

K. Auwers, *Über Beziehungen zwischen der Konstitution von Meta-Phenolhaloïden und ihrem Verhalten gegen Alkalien.* Mit **O. Anselmino**. Um den Einfluſs der Substituenten auf das Verhalten der m-Phenolhaloïde $C_6H_4(OH)^1CH_2X^3$(X = Cl, Br, J) gegen wss. KHO oder NaHO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2983; Seite 34) kennen zu lernen, wurden 25 m-Phenolhaloïde auf ihre Beständigkeit gegen verd. NaHO geprüft. Nach den Unterss. scheint die Unbeständigkeit gegen Alkali auf das Vorhandensein von Methylgruppen (die bisher untersuchten Phenolhaloïde enthielten die CH_3-Gruppe in o- oder p-Stellung zum CH_2X) zurückgeführt werden zu müssen, u. zwar erwiesen sich Verbb. mit nur einem Methyl wesentlich beständiger, als solche mit zwei Methylgruppen; der etwaige Einfluſs der anderen Kernsubstituenten wie H, $CH_2 \cdot OH$, $CH_2 \cdot OCH_3$, $CH_2 \cdot OC_2H_5$, $CH_2 \cdot OC_6H_5O$, tritt dagegen vollkommen zurück. Ein Unterschied zeigt sich unr insofern, als unter sonst gleichen Umständen die Phenoljodide gegen Alkalien am beständigsten zu sein scheinen. Bei Einführung eines negativen Substituenten, wie OH, OCH_3, OC_2H_5, OC_6H_5O in die CH_3-Gruppe, erlischt ihr Einfluſs; ob positive Substituenten wie NH_2, NHR, NR_2 ebenso wirken, soll durch weitere Verss. festgestellt werden. Ferner beabsichtigt Vf. zu prüfen, ob auch m-ständiges Methyl, resp. homologe Alkyle die Beständigkeit der m-Phenolhaloïde gegen Alkalien zu beeinflussen vermögen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3583—87. 8/1. [19/12. 1899.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HELLE.

K. Auwers u. **O. Anselmino**, *Über den Abbau von Phenolen durch Bromierung.* Phenole oder deren Bromsubstitutionsprodd. liefern bei Einw. überschüssigen Broms im Rohr allgemein höher bromierte Derivate, eine Abspaltung von Methylgruppen in irgendwie bemerkenswertem Umfange ist dabei normaler Weise bisher nicht beobachtet worden. Dagegen findet eine Verdrängung von p-ständigem, nicht aber o- oder m-ständigem, Methyl durch Br statt, wenn auf dieselben Phenole direkt oder nachdem ihre leicht substituierbaren Kernwasserstoffatome durch Br ersetzt sind, Br im offenen Gefäſse bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt, ohne daſs die Feuchtigkeit der Luft abgeschlossen wird (bei Abschluſs derselben bilden sich nur Substitutionsprodd. des betr. Phenols); die Rk. wird durch Zusatz von W. oder wss. HBr wesentlich beschleunigt. Wie die freien Phenole, so verhalten sich auch ihre Acetylverbb. und Äther; gleichzeitig mit der Abspaltung der CH_3-Gruppe findet bei den Äthern auch Verseifung statt.

Bei der Rk. spielen die als Zwischenprodd. entstehenden alkaliunl. Phenolbromide eine Rolle. In welcher Form die CH_3-Gruppe abgespalten wird, ist jedoch noch nicht festgestellt, weder $CHBr_3$ oder CBr_4 wurden im Reaktionsgemisch gefunden, noch wurde das Auftreten von CO_2 beobachtet.

Je nach der Natur des Ausgangsmaterials ist die Rk. etwas verschieden auszuführen. Während nicht oder nur im Kern bromierte Phenole mit intaktem p-ständigem CH_3 ohne Zusatz von W. reagieren, ist ein solcher zur Einleitung der Abspaltung nötig bei denjenigen Phenolen, in denen auſser den Kernwasserstoffatomen auch H der CH_3-Gruppe durch Br ersetzt ist; bei Anwesenheit mehrerer substituierter Seiten-

ketten ist das Gemisch von Phenol, Br und wenig W. 1—3 Stdn. auf dem Wasserbade zu digerieren. In allen Fällen läſst man überschüssiges Br freiwillig verdunsten und trocknet den Rückstand auf Thon.

Es wurden so dargestellt: *Tribrom-p-xylenol*, $C_6Br_3^{2,3,5}(OH)^6(CH_3)_2^{1,4}$, aus Dibrompseudocumenol, $C_6Br_2^{3,5}(OH)^6(CH_3)_3^{1,2,4}$ u. Dibrom-p-oxypseudocumylbromid, $C_6Br_2^{3,5}(OH)^6(CH_3)_2^{1,4}CH_2Br^2$; weiſse glänzende verfilzte Nadeln (aus Eg.), F. 178—179°. — *Tribrom-m-oxy-p-xylylbromid*, $C_6Br_3^{2,3,5}(OH)^6CH_3{}^1CH_2Br^4$, aus Dibrom-m-oxypseudocumylbromid, $C_6Br_2^{3,5}(OH)^6(CH_3)_2^{1,2}CH_2Br^4$, u. Dibrom-p-oxypseudocumylen-o-bromid, $C_6Br_2^{3,5}(OH)^6CH_3{}^1(CH_2Br)_2^{2,4}$; feine glänzende, zentrisch verwachsene Nadeln (aus Lg.), F. 118—119°; wird durch kurzes Aufkochen mit Zn-Staub und Eg. zu Tribrom-p-xylenol, F. 178—179°, reduziert. — *Tribrom-p-xylylenbromid*, $C_6Br_3^{2,3,5}(OH)^6(CH_2Br)_2^{1,4}$, aus Pentabrompseudocumenol, $C_6Br_2^{3,5}(OH)^6(CH_2Br)_3^{1,2,4}$; weiſse seideglänzende, aus Eg. mit 1 Mol. Eg. krystallisierende Nädelchen, die an der Luft Eg. verlieren. F. (Eg.-frei) 184°. Gehört zu den alkaliunl. Orthophenolbromiden. Acetylverb. zusammengeballte Nadeln (aus Lg. u. Bzl.), F. 162°. — *Tetrabrom-m-kresol* aus Tribrom-o-xylenol, $C_6Br_3^{2,4,5}(OH)^3(CH_3)_2^{1,6}$; Krystalle (aus A.), F. 193—194°. — *Tetrabrom-m-oxybenzylbromid*, (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3481; S. 186) aus Tribrom-m-oxy-o-xylylbromid, $C_6Br_3^{2,4,5}(OH)^3CH_3{}^6CH_2Br^1$ und Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromid, $C_6Br_3^{3,5,6}(OH)^4\cdot(CH_2Br)_2^{1,2}$; Krystalle (aus Eg.), F. 136—137°. — *Tetrabrom-o-kresol* aus Tribrom- as. m-xylenol, $C_6Br_3^{2,5,6}(OH)^4(CH_3)_2^{1,3}$; sehr lange Nadeln (aus Eg.), F. 206—207° (Bodroux giebt C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1283; C. **98**. I. 1294. F. 207—208° an.) — *Tetrabrom-o-oxybenzylbromid*, $C_6Br_4^{3,4,5,6}(OH)^2CH_2Br^1$ aus Tribromoxy-m-xylylenbromid, $C_6Br_3^{3,4,6}(OH)^2(CH_2Br)_2^{1,5}$; kurze Nädelchen (aus Eg.), diamantglänzende spröde Nadeln (aus Lg. u. Bzl.), F. 158—159°, unl. in wss. Alkali. Geht durch Reduktion in Tetrabrom-o-kresol über. — *Pentabromphenol*, C_6Br_5OH aus Tetrabrom-p-kresol, $C_6Br_4^{2,3,5,6}\cdot(OH)^4CH_3{}^1$; F. 225°. Acetylverb. derbe, stark glänzende Nadeln (aus Eg.), F. 196 bis 197°. — *Tetrabromphenol*, C_6HBr_4OH aus Dibrom-p-oxybenzylbromid (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3376; S. 193), $C_6H_2Br_2^{3,5}(OH)^4CH_2Br^1$; die Rk. verläuft nicht glatt, und das Tetrabromphenol war nicht ganz rein; symm. Tribromphenol konnte nicht isoliert werden.

Vff. beabsichtigen festzustellen, ob auch p-ständiges C_2H_5, C_3H_7 und andere Gruppen durch feuchtes Br verdrängt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3587—97. 8/1. [19/12. 1899.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Helle.

K. Auwers, *Über die Einwirkung von Chloroform und Alkali auf as. o-Xylenol.* Gemeinsam mit **v. Erggelet** beobachtete Vf., daſs *as. o-Xylenol* bei der Reimer'schen Rk. neben *m-p-Dimethylsalicylaldehyd*, $C_6H_2(CHO)^1(OH)^2(CH_3)_2^{4,5}$ — lange Nadeln u. dünne Blättchen (aus verd. A.), F. 40—42°, in Alkali mit intensiv gelber Farbe l. — eine chlorhaltige *Verbindung*, $C_9H_{10}OCl_2$, — derbe Krystalle (aus Lg.), F. 102—103° — liefert. Da Pseudocumenol sich ähnlich verhält (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1109; C. **96**. I. 1229), so soll geprüft werden, bei welchen Phenolen allgemein die Reimer'sche Rk. in diesem Sinne verläuft. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3598—99. 8/1. [19/12. 1899.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Helle.

G. Minunni und **C. Carta-Satta**, *Über die Substitution der Aldehydgruppe R·CH= durch das Benzoylradikal in den Derivaten des Hydrazins.* Wie das Dibenzaldiphenylhydrotetrazon (Gaz. chim. ital. **27**. II. 273; C. **97**. II. 901), reagieren auch die Aldazine vom Typus R·CH:N·N:CH·R mit Benzoylchlorid verschieden je nach der Temperatur. So giebt *Furfuralazin*, $C_4H_3O\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_4H_3O$, im sd. Wasserbade mit Benzoylchlorid einen *Körper* $C_{14}H_{12}N_2O_2$, F. 231—232°, bei 75° dagegen unter besonderen Bedingungen (ev. auch bei gewöhnlicher Temperatur) eine *Verbindung* $C_{12}H_{10}N_2O_3$, F. 178—179°. *Benzalazin*, $C_6H_5\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$, liefert

mit Benzoylchlorid sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, bei 75° wie im sd. Wasserbade neben Benzaldehyd, resp. Benzoës. ein und denselben *Körper* $C_{14}H_{12}N_2O$, F. 202,5—203,5°, ll. in Chlf. und w. A. Derselbe erwies sich identisch mit dem von Struve (J. pr. Chem. [2] **50**. 299; C. **94**. II. 845) beschriebenen *Benzalbenzoylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, während die aus Furfuralazin erhaltenen Körper $C_{14}H_{12}N_2O_2$ und $C_{12}H_{10}N_2O_2$ als *s. Dibenzoylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, bezw. als *Furfuralbenzoylhydrazin*, $C_4H_3O \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, zu bezeichnen sind. Die Rk. selbst zwischen Benzoylchlorid u. den Aldazinen verläuft derart, dafs zunächst ein Additionsprod. des Aldazins mit Benzoylchlorid entsteht, das durch W. in ein Benzoylderivat und enen Aldehyd gespalten wird, entsprechend folgendem Schema für z. B. Benzalazin:

$$C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5 + Cl \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot N(COC_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_5.$$
$$C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(COC_6H_5) \cdot CHCl.C_6H_5 + H_2O =$$
$$C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 + HCl + C_6H_5CHO.$$

Analog liefert Furfuralazin bei gewöhnlicher Temperatur Furfuralbenzoylhydrazin, Furfurol und HCl, bei 100° dagegen unter Addition von 2 Mol. Benzoylchlorid Dibenzoylhydrazin, 2 Mol. Furfurol und 2 Mol. HCl. Diese Substitutionsfähigkeit von einem oder von beiden Aldehydresten $R \cdot CH=$ durch Benzoylradikale wird sich mit Vorteil zur Darst. von Hydrazinderivaten der allgemeinenen Formel $R \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ verwenden lassen; so ist für das Benzalbenzoylhydrazin diese Methode den bisher bekannten jedenfalls vorzuziehen. Doch beschränkt sich diese Rk. nur auf die Aldazine, da Verss. mit Phenylhydrotetrazonen, Dehydrophenylhydrazonen und Aldehydderivaten des α-Benzilphenylhydrazins der allgemeinen Formel $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot R$ in anderer Weise verlaufen. — Zum Schlufs macht Vf. noch auf die während der Drucklegung seiner Arbeit erschienene Mitteilung von Garzarolli-Thurnlackh (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2277; C. **99**. II. 710) aufmerksam, nach welchem Benzylidenanilin mit Säurechloriden ganz in derselben Weise, wie die Aldazine, reagiert. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 377—86. 6/1. [September 1899.] Palermo.) Roth.

Gaëtano Minunni, *Über das Oxim des Dibenzalacetons.* Vergl. Gaz. chim ital. **27**. II. 263; C. **97**. II. 900. Bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat in alkoh. Lsg. auf Dibenzalaceton, $C_6H_5CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, bei gewöhnlicher Temperatur entsteht als Hauptprod. eine Verb. $C_{17}H_{15}NO$, F. 142—144°, die sich bei der erneuten Unters. als das *Oxim des Dibenzalacetons*, $(C_6H_5CH:CH)_2C:NOH$, erwies. Denn der Körper liefert leicht ein Acetyl- u. ein Benzoylderivat — letzteres läfst sich glatt zum Oxim wieder verseifen — ferner verwandelt sich der Körper durch Einw. von Phenylhydrazin in das entsprechende Hydrazon gemäfs der Gleichung:

$$(C_6H_5CH:CH)_2C:NOH + H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5 = (C_6H_5CH:CH)_2C:N_2HC_6H_5 + NH_2OH.$$

Fällt man die verd. alkoh. Lsg. der Verb. $C_{17}H_{15}NO$ mit W. und fügt zu der trüben Fl. KOH, so erhält man eine klare Lsg., ein Beweis für die Alkalilöslichkeit und Oximnatur der Verb., die auch beim Erhitzen unter Druck mit verdd. Mineralss. Hydroxylamin liefert. Mit konz. H_2SO_4 giebt das Dibenzalketoxim schon bei gewöhnlicher Temperatur einen *Körper* $C_{17}H_{15}NO$, F. 110—111°, der jedoch nicht das nach der sogen. Beckmann'schen Umlagerung erwartete Anilid, eher ein Derivat des Dihydroisoxazols zu sein scheint. — Neben dem Dibenzalketoxim entstehen bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat unter obigen Bedingungen auf Dibenzalaceton noch zwei alkalilösliche isomere *Körper* der Zus. $C_{17}H_{18}N_2O_2$, die bei 164,5—165,5°, bezw. 200—202,5° schm. Der Körper F. 200—202,5° entsteht auch als Hauptprod. bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf Dibenzalaceton bei Ggw. von Natriumacetat (s. folg. Ref.).

Experimenteller Teil: *Dibenzalacetoxim*, $C_{17}H_{15}NO$, F. 142—144°. B. Ein inniges Gemisch von 5 g Dibenzalaceton und 2,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 40 bis 50 ccm A. wird 20 Tage sich selbst überlassen. (Ausbeute 70%.) Beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° spaltet sich das Oxim in Hydroxylamin und Dibenzalaceton, das sich unter diesen Bedingungen zu verharzen scheint. — *Acetylderivat des Dibenzalketoxims*, $(C_6H_5CH:CH)_2C:NOCOCH_3$. B. Beim mehrstündigen Erhitzen von Dibenzalketoxim mit überschüssigem Acetanhydrid im sd. Wasserbade. Aus A. seidenglänzende weiſse Nadeln, F. 93—94°. — *Benzoylderivat des Dibenzalketoxims*, $(C_6H_5CH:CH)_2C:NO\cdot COC_6H_5$. B. Zu einer durch verd. wss. KOH stark alkal. gemachten alkoh. Lsg. von Dibenzalketoxim fügt man etwas überschüssiges Benzoylchlorid. (Die Ausbeute erhöht sich, wenn man das Oxim, statt in A., in Aceton löst.) Aus A. weiſse seidenglänzende Nadeln, F. 111,5—112°, die bei der Verseifung mit alkoh. Kali das Oxim zurückliefern. — *Hydrazon des Dibenzalacetons*, $(C_6H_5CH:CH)_2C:N_2HC_6H_5$. B. a) in geringer Ausbeute aus dem Dibenzalketoxim (5 g) durch Erhitzen mit 2,5 g Phenylhydrazin im Paraffinbade, b) in besserer Ausbeute durch einstündiges Erhitzen am Rückfluſskühler von 10 g Dibenzalaceton und 5 g Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. Aus A. gelbe Nadeln, F. 146,5—147,5°. — Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf das Dibenzalketoxim entsteht ein in Alkalien und verdd. Mineralss. unl. *Körper*, $C_{17}H_{15}NO$, weiſse perlmutterglänzende Krystalle, F. 110—111°, der noch näher untersucht werden soll. — Aus den Mutterlaugen des Dibenzalketoxims lieſsen sich neben beträchtlichen Mengen des Oxims noch zwei isomere *Körper*, $C_{17}H_{18}N_2O_2$, F. 164,5 bis 165,5° und F. 200,5—202°, gewinnen. — Zum Schluſs wendet sich Vf. gegen die von HARRIES und LEHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2726; C. **98**. I. 33) aufgestellten Konstitutionsformeln, die mit den neuen Versuchsergebnissen nicht in Einklang zu bringen sind. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 387—404. 6/1. [Spt. 1899.] Palermo.) ROTH.

G. Minunni u. **C. Carta-Satta**, *Neue Untersuchungen über die Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die Ketone vom Typus R·CH:CH·CO·CH:CH·R bei Gegenwart von Natriumacetat.* Ganz analog wie Dibenzal- u. Difurfuralaceton (vgl. Gaz. chim. ital. **27**. II. 263; C. **97**. II. 900) verhält sich auch *Dipiperonalaceton* gegen Hydroxylamin und Natriumacetat, so daſs die Fähigkeit, mit 2 Mol. Hydroxylamin unter Austritt von 1 Mol. H_2O zu reagieren, allgemein den Ketonen vom Typus R·CH:CH·CO·CH:CH·R zuzukommen scheint. Beim Dibenzalaceton speziell entstehen zwei isomere Dibenzalacetonhydroxylaminoxime, $C_{17}H_{18}N_2O_2$, F. 200,5—202° und F. 164—165°, die Vf. als α-, resp. β-Verb. unterscheidet. Da beide Körper mit HCl in gleicher Weise sich in Hydroxylamin, Dibenzalaceton und Benzaldehyd spalten, müssen sie eine ziemlich analoge Konstitution besitzen, doch hat sich bisher die Stellung der —NHOH-Gruppe im Molekül dieser Verbb. noch nicht sicher ermitteln lassen.

Experimenteller Teil. *α-Dibenzalacetonhydroxylaminoxim*, $C_{17}H_{18}N_2O_2$ = $C_6H_5\cdot CH(NHOH)\cdot CH_2\cdot C(NOH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, resp. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NHOH)\cdot C(NOH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Verss., das Oxim in das entsprechende Anilid zu verwandeln und auf diese Weise seine Konstitution zu bestimmen, verliefen ergebnislos. — *Dibenzoylderivat des α-Dibenzalacetonhydroxylaminoxims*, $C_{31}H_{26}N_2O_4$. B. Eine Lsg. von 10 g des Oxims in 150 ccm konz. HCl verdünnt man mit W. bis zur beginnenden Trübung, versetzt mit überschüssigem Alkali u. fügt dann unter kräftigem Schütteln 10 g Benzoylchlorid hinzu. Aus A. nadelförmige Krystalle, F. 147—148°, die sich an der Luft schwach rot färben und bei der Verseifung mit alkoh. KOH harzartige Prodd. lieferten. — *Diacetylderivat des α-Dibenzalacetonhydroxylaminoxims*, $C_{21}H_{22}N_2O_4$. B. Beim mehrstündigen Erhitzen des Oxims mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im sd. Wasserbade. Aus A. weiſse, nadelförmige Krystalle, F. 156 bis 157°, die sich zum α-Dibenzalacetonhydroxylaminoxim verseifen lieſsen. — Beim

zweistündigen Erhitzen mit verd. HCl im sd. Wasserbade spaltet sich das α-Dibenzalacetonhydroxylaminoxim zum gröfsten Teil in Benzaldehyd, Hydroxylamin und Dibenzalaceton, zum Teil lagert es sich in die isomere *β-Verbindung* um. Dieselbe (vergl. auch vorst. Ref.) findet sich ferner in den Mutterlaugen der α-Verb., aus denen noch als drittes Reaktionsprod., allerdings nur in sehr geringen Mengen, das *Dibenzalacetoxim*, F. 142—144°, isoliert wurde.

Versuche mit Dipiperonalaceton. Zur Darst. des *Dipiperonalacetons*, $C_{19}H_{14}O_5$ (I.), fügt man zu einer Lsg. von 10 g Piperonal und 2 g Aceton in einem Gemisch von 130 g A. und 200 g W. 20 g NaOH. Nach viertägigem Stehen filtriert man das sich bald abscheidende Keton ab und erhält es nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. in glänzenden Nadeln, F. 184—185°. Bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Dipiperonalaceton bei gewöhnlicher Temperatur entsteht wahrscheinlich sein *Oxim*, F. 159—161°. Dagegen verläuft die Einw. eines Gemisches von 5 g Hydroxylaminchlorhydrat u. 12 g Natriumacetat auf 10 g Dipiperonalaceton in A. entsprechend der Gleichung:

$$C_{19}H_{14}O_5 + 2NH_2OH = C_{19}H_{18}N_2O_6 + H_2O$$

unter B. eines *Dipiperonalacetonhydroxylaminoxims*, $C_{19}H_{18}N_2O_6$, leicht gelb gefärbte Krystalle, F. 177—179°, dem die Konstitutionsformel II., resp. III. zukommt. Aller-

I. $(CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:CH)_2CO$

II. $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH(NHOH)\cdot CH_2\cdot C{=}NOH$
$\qquad CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3CH:\overset{|}{C}H$

III. $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(NHOH)\cdot C{=}NOH$
$\qquad CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:\overset{|}{C}H$

dings ist die Ausbeute an diesem Körper weit geringer, als im Falle des Dibenzalacetons. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 404—20. 6/1. [Sept. 1899]. Palermo.) Roth.

Gaëtano Minunni, *Über das Dipiperonaldiphenylhydrotetrazon und über seine Umwandlungen in Isomere.* (VI. Mitteilung über die Oxydationsprodukte der Hydrazone.) Während die Phenylhydrazone von Benzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Anisaldehyd, Cuminaldehyd und Furfurol bei der Oxydation mit Amylnitrit in äth. Lsg. stets zwei Isomere liefern (vergl. Gaz. chim. ital. **27**. II. 215. 244. 273; C. **97**. II. 897. 899. 901), geben die Phenylhydrazone von Piperonal, Zimmtsäurealdehyd und Salicylaldehyd unter denselben Bedingungen nur je ein Oxydationsprod. So verwandelt sich das Piperonalphenylhydrazon — über die Phenylhydrazone des Zimmtsäure- und Salicylaldehyds s. die folgenden Reff. — durch Zusammentreten von 2 Mol. unter Austritt von 2 H in einen Körper $C_{28}H_{22}N_4O_4$, dem nach seinem Verhalten die Konstitution eines Dipiperonaldiphenylhydrotetrazons zukommt.

Experimenteller Teil. Oxydation des Piperonalphenylhydrazons. (In Gemeinschaft mit **Angelico**.) Das durch Einw. von Phenylhydrazin auf eine konz. alkoh. Lsg. von Piperonal erhaltene Piperonalphenylhydrazon wurde (50 g), in 800 ccm wasserfreiem Ä. gel., mit 50 g Amylnitrit ca. 5 Stdn. im Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Das *Dipiperonaldiphenylhydrotetrazon*, $C_{28}H_{22}N_4O_4$ (I.), swl. in A. und Eg., l. in Chlf., krystallisiert aus Bzl. in kleinen, gelben Krystallen, die bei 148—149°, bezw. 150—152°, bei schnellerem Erhitzen bei 156—157° unter geringer Zers. schm. In konz. H_2SO_4 löst es sich mit violetter Färbung. Aus den äth. Mutterlaugen liefsen sich noch gröfsere Mengen dieses Hydrotetrazons gewinnen, das auch bei der Oxydation des Piperonalphenylhydrazons mittels gelbem Quecksilberoxyd in äth. Lsg. entsteht. Ein anderes Oxydationsprod. liefs sich auch unter Abänderung der Versuchsbedingungen nicht gewinnen, doch geht das Dipiperonal-

diphenylhydrotetrazon, analog den früher beschriebenen Hydrotetrazonen, durch längeres Erhitzen im Schwefelsäurebade auf seinen F. in das isomere *Dehydropiperonalphenylhydrazon*, $C_{28}H_{22}N_4O_4$ (II.), rotbraune Krystalle, F. 172—173° unter geringer Zers., über.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l}(CH_2 : O_2)C_6H_3\cdot CH : N\cdot N\cdot C_6H_5\\ (CH_2 : O_2)C_6H_3\cdot CH : N\cdot \overset{|}{N}\cdot C_6H_5\end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{r}(CH_2 : O_2)C_6H_3\cdot CH : N\cdot N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N : \overset{|}{C}\cdot C_6H_3(O_2 : CH_2)\end{array}$$

Mit Benzoylchlorid liefert das Dipiperonaldiphenylhydrotetrazon bei 80—85°, genau wie das Dibenzaldiphenylhydrotetrazon, unter molekularer Umlagerung ein drittes Isomeres, das *Piperil-β-osazon*, $C_{28}H_{22}N_4O_4$ (III.), gelbliche Nadeln, die bei 210—212°, bei schnellerem Erhitzen bei 218—219° unzers. schmelzen. (Vergl. auch Biltz u. Wienands: „Über die Oxydation von Aldehydphenylhydrazonen" [Liebig's Ann. **305**. 165; C. **99**. I. 979 u. **308**. 1; C. **99**. II. 585].) Den von diesen Autoren für das *Dibenzaldiphenylhydrotetrazon* abweichend von Minunni u. Rap (Gaz. chim. ital. **26**. I. 442; C. **96**. I. 1167) angegebenen F. kann Vf. nicht bestätigen, vielmehr ergaben seine erneuten Beobachtungen dasselbe Resultat wie früher. Auch durch alkoh. Kali wird das Dipiperonaldiphenylhydrotetrazon in Piperil-β-osazon übergeführt. Letzteres reagiert auch, analog dem β-Benzilosazon, mit überschüssigem Benzoylchlorid bei 100°, allerdings unter sehr starker Verharzung, unter B. eines *Körpers*, weiße Flocken, F. über 240°, der nicht näher untersucht werden konnte.

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l}(CH_2 : O_2)C_6H_3\cdot C : N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ (CH_2 : O_2)C_6H_3\cdot \overset{|}{C} : N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{array} \qquad \text{IV.}\quad \begin{array}{l}(CH_2 : O_2)C_6H_3\cdot C : N\\ (CH_2 : O_2)C_6H_3\cdot \overset{|}{C} : N\end{array}\!\!>N\cdot C_6H_5$$

Auch zerfällt das Piperil-β-osazon, allerdings weniger glatt als das β-Benzilosazon, bei der Trockendestillation in analoger Weise in Anilin und *Phenyldipiperonalosotriazon*, $C_{22}H_{15}N_3O_4$ (IV.), aus verd. A. kleine, weiße Krystalle, F. 153—155°. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 420—34. 6/1. [Sept. 1899]. Palermo.) Roth.

G. Minunni und **G. Ortoleva**, *Über die Oxydation des Phenylhydrazons des Zimmtsäurealdehyds.* (VII. Mitteilung über die Oxydationsprodukte der Hydrazone.) Die Oxydation des Zimmtsäurealdehydphenylhydrazons gelang nur in Chlf.-Lsg. und mittels gelbem HgO. Dabei entstanden nur geringe Mengen eines Oxydationsprod. $C_{30}H_{26}N_4$, aus Bzl.-A. kleine gelbliche Krystalle, F. 203—204°, die sich mit H_2SO_4 nicht violett färben. (Vergl. vorst. Ref.) Dem Körper, der aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte, kommt wahrscheinlich die Konstitution eines *Dehydrozimmtaldehydphenylhydrazons*:

$$\begin{array}{r}C_6H_5CH : CH\cdot CH : N\cdot N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N : \overset{|}{C}\cdot CH : CH\cdot C_6H_5\end{array}$$

zu. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 434—36. 6/1. [Sept. 1899.] Palermo.) Roth.

G. Minunni und **C. Carta-Satta**, *Über die Oxydation des Phenylhydrazons des Salicylaldehyds.* (VIII. Mitteilung über die Oxydationsprodukte der Hydrazone.) 20 g des mittels alkoh. Phenylhydrazin aus Salicylaldehyd bereiteten o-Oxybenzalphenylhydrazons wurden, in 500 ccm trockenem Ä. suspendiert, mit 20 g Amylnitrit etwa 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen

$$\begin{array}{c}\text{I.}\\ \begin{array}{r}(OH)C_6H_4\cdot CH : N\cdot N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N : \overset{|}{C}\cdot C_6H_4(OH)\end{array}\end{array} \qquad \begin{array}{c}\text{II.}\\ \begin{array}{r}(C_6H_5COO)C_6H_4\cdot CH : N\cdot N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N(COC_6H_5)\cdot N : \overset{|}{C}\cdot C_6H_4(OOOC_6H_5)\end{array}\end{array}$$

scheidet sich eine krystallinische M. ab, die sich als *Dehydro-o-oxybenzalphenylhydrazon*, $C_{26}H_{22}N_4O_2$ (I), aus Bzl. kleine nadelförmige Krystalle, F. 210° unter Zers., in konz.

H_2SO_4 zu einer grünlichen Fl. l., erwies. Mit Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin (s. folg. Ref.) giebt dasselbe ein *Tribenzoylderivat*, $C_{26}H_{18}N_4O_2(CO_6H_5)_3$ (II), gelbliche Nadeln, F. 156—157°, das bei der Verseifung mit alkoh. Kali das Dehydro-o-oxybenzalphenylhydrazon zurücklieferte. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 437—43. 6/1. [September 1899.] Palermo.) Roth.

Gaëtano Minunni, *Über die neue Methode der Esterifikation bei Gegenwart von Pyridin*. Vf. giebt mit genauer Litteraturausgabe einen eingehenderen Überblick über die vielfach mit grofsem Vorteil verwandte Esterifizierungsmethode mittels Pyridin und den betreffenden Säurechloriden, wie sie in neuester Zeit systematisch besonders von Einhorn und Hollandt (Liebig's Ann. **301**. 95; C. **98**. II. 425) und von Walther und Wlodkowski (J. pr. Chem. [2] **59**. 266; C. **99**. I. 1193) bearbeitet worden ist. Die Rk. selbst nimmt im allgemeinen den Verlauf, dafs sich ein Additionsprod. des Pyridins mit dem betreffenden Säurechlorid bildet, und dieses dann mit der zu esterifizierenden Substanz in der Weise reagiert, dafs ihr Amid-, Imid- resp. Hydroxylwasserstoff durch das Säureradikal ersetzt wird. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 443—51. 6/1. [September 1899.] Palermo.) Roth.

Gaëtano Minunni, *Neue Untersuchungen über die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Dehydracetsäure*. Die Konstitution der Dehydracets., $C_8H_8O_4$, ist trotz der Unterss. von Ostwald, Paterno u. a. noch nicht aufgeklärt worden. Um einen Beitrag dazu zu bringen, hat Vf. die Einw. von Hydroxylamin auf diese S. studiert. Dabei entstand als Hauptprod. ein Monoxim der Dehydracets., $C_8H_8O_3$:NOH, neben geringen Mengen eines Dioxims, $C_8H_8O_2(NOH)_2$, das jedoch wenig beständig ist und in ein Anhydrid, $C_8H_8O_3N_2$, übergeht.

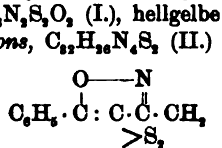
Experimenteller Teil. *Monoxim der Dehydracetsäure*, $C_8H_8O_3$: NOH. B. Ein inniges Gemisch von 5 g Dehydracets. und 5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 60 ccm A. wurde etwa einen Monat unter wiederholtem Durchschütteln sich selbst überlassen. Aus A. Krystalle, F. 149,5—150°, bezw. 150,5—151°, bei schnellerem Erhitzen 153—154°, ll. in Alkalien u. Alkalicarbonaten, doch sind diese Lsgg. wenig beständig. Seine Lsg. in konz. H_2SO_4 bleibt beim kurzen Erhitzen auf 100° unverändert, während sie durch Erhitzen auf 120° zers. wird. — Beim Erhitzen eines Gemisches von Dehydraceta., Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat in A. tritt keine Rk. ein. — Einw. von Acetanhydrid auf das Monoxim. Dabei entstanden, je nach den Bedingungen, zwei isomere *Körper*, $C_8H_7NO_3$, F. 150,5—151° u. F. 124—125°, von denen der letztere weit ll. in A. ist, als der höher schm. Körper. Beide leiten sich von dem Monoxim der Dehydracets. durch Austritt von 1 Mol. H_2O ab, entsprechend der Gleichung: $C_8H_8O_3$: NOH — H_2O = $C_8H_7NO_3$. — Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Monoxim. Dabei bildete sich, unter den verschiedensten Versuchsbedingungen, ein *Isomeres* des *Monoxims*, $C_8H_9NO_4$, von gleichem Molekulargew., das wahrscheinlich durch intramolekulare Umlagerung aus ihm entstanden. Aus A. weifse Nadeln, F. 190,5—192°. Einw. von Benzoylchlorid auf die Lsg. des Monoxims der Dehydracets. in Pyridin ergab das Monoximanhydrid, $C_8H_7NO_3$, F. 150—151°. — Anhydrid des Dioxims der Dehydracetsäure. Aus den Mutterlaugen des Monoxims, $C_8H_8O_3$: NOH, schieden sich schliefslich lange prismatische Nadeln der Zus. $C_8H_8N_2O_3$ ab, die bei 167—168°, bezw. bei schnellerem Erhitzen bei 170—171° u. 172—173° schm. Dieselben halten sich unverändert an der Luft, während sie im Vakuum über H_2SO_4 an Gew. abnehmen. Die lufttrockene Substanz hat, nach zwei- bis dreistündigem Stehen über H_2SO_4, die Zus. $C_8H_8N_2O_3 + H_2O$, doch verliert die Substanz beim mehrtägigen Stehen im Vakuum über Schwefels. bei gewöhnlicher Temperatur vollständig ihr Mol. H_2O. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 452—66. 6/1. [September 1899.] Palermo.) Roth.

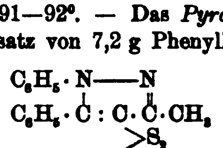
G. Minunni und **C. Carta-Satta**, *Über einige neue Aldazine und über ihr Verhalten gegen Benzoylchlorid.* I. Versuche mit Furfuralazin. Zu seiner Darst. fügt man zu einer gut abgekühlten verd. wss. Lsg. von Hydrazinsulfat allmählich Furfurol. Aus A. gelb gefärbte Krystalle, $C_{10}H_8N_2O_2$, F. 111—112°. Beim Erhitzen eines Gemisches von 4 g Furfuralazin mit 8 g Benzoylchlorid im sd. Wasserbade schied sich nach dem Eingießen in W. ein schweres schwarzes Öl ab, das bald zu einer amorphen schwarzen M. erstarrte, aus der schließlich durch wiederholtes Ausziehen mit A. lange weiße Nadeln des *s. Dibenzoylhydrazins*, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, F. 231—232° (vergl. Struve l. c.), gewonnen wurden. *Furfuralbenzoylhydrazin*, $C_{12}H_{10}N_2O_2$. B. Man fügt zu einem Gemisch von 3 g Benzoylchlorid und 3 g Furfuralazin 70—80 ccm W. und schüttelt kräftig. Aus A. lange, etwas gelb gefärbte Nadeln, F. 178—179°. — Vff. haben auch das bei diesen Rkk. sich bildende Furfurol mittels seines Phenylhydrazons quantitativ bestimmt und Zahlen gefunden, die den von ihnen angenommenen Verlauf dieser Rkk. bestätigen.

II. Versuche mit o-Oxybenzalazin und mit Nitrobenzalazinen. o-Oxybenzalazin reagiert mit Benzoylchlorid nur beim Erhitzen im sd. Wasserbade. Jedoch liefert es dabei lediglich ein *Dibenzoyl-o-oxybenzalazin* in $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot OC \cdot C_6H_5$, aus Bzl. gelbe glänzende Nadeln, F. 188—189°, swl. in sd. A., während *m-Nitrobenzalazin* $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Bzl. gelbe Blättchen, F. 194—195,5°, u. das ihm sehr ähnliche *p-Nitrobenzalazin*, F. über 260°, mit Benzoylchlorid auch beim Erhitzen auf 120, bezw. 150° überhaupt nicht reagierten. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 467—77. 6/1. [Spt. 1899.] Palermo.) Roth.

Oechsner de Coninck, *Über die Allotropie des Benzophenons.* Im Verlauf einer Unters. über die Tautomerie von Aldehyden beobachtete Vf., daß langsame Oxydationen auf die Umwandlung der tautomeren Verbb. von Einfluß sind. Mit *Benzophenon* angestellte Verss. ergaben folgendes Resultat: Wurde dasselbe in 4 Tln. W. + 1 Tl. 95%ig. Alkohol unter sehr vorsichtigem Erwärmen gelöst und durch die abgekühlte Lösung sehr langsam Luft geleitet, so beobachtete man in den ersten drei Wochen keine Veränderung des Benzophenons. Nach dieser Zeit aber war der F. des Prod. auf 38° gesunken. Durch methodische Unters. der Lsg. wurde gefunden, daß der F. immer niedriger wurde, und schließlich wurde die allotrope Modifikation des Acetophenons, F. 27°, erhalten. Krystalle von Benzophenon, welche 5 Wochen im zerstreuten Tageslicht aufbewahrt worden waren, zeigten keine Umwandlung in die allotrope Modifikation. Während also vorsichtiges Auflösen des Benzophenons die B. der allotropen Modifikation nicht bewirkt, ist die langsame Oxydation eine Ursache der Umwandlung. Während der Einw. der Luft fand eine Oxydation des Benzophenons nicht statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 40—42. [2/1.*] Montpellier. Fakultät der Wiss.) Hesse.

V. Vaillant, *Einwirkung des Hydroxylamins und des Phenylhydrazins auf das Dithiobenzoylaceton.* Beim Erhitzen von 13 g Dithiobenzoylaceton, 9,2 g Hydroxylamin und K_2CO_3 in alkoh. Lsg. (65—70%) entsteht das *Oxazol des Dithiobenzoylacetons*, $C_{20}H_{16}N_2S_2O_2$ (I.), hellgelbe Blättchen, F. 91—92°. — Das *Pyrazol des Dithiobenzoylacetons*, $C_{32}H_{26}N_4S_2$ (II.) wird durch Zusatz von 7,2 g Phenylhydrazin (in

I. 

II. 

80%ig. Essigs. gel.) zu einer Lsg. von 13 g Dithiobenzoylaceton in 80%ig. Essigs., einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade, Abkühlen, Verdünnen mit W. und Um-

krystallisation aus A. + Ä. in Form eines gelben Krystallpulvers, F. 162°, gewonnen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 36—37. 5/1. Lille. Fakultät d. Wiss.) Hesse.

A. F. Holleman, *Über die Nitrierung der Benzoësäure und ihres Methyl- und Äthylesters.* Zur Untersuchung der Frage nach dem Einfluſs von Substituenten auf die B. von o-, m- und p-Verbb. wurde bestimmt, welche Mengen der drei Substitutionsprodd. bei der Nitrierung der Benzoës. und ihrer Ester entstehen. Zur Bestimmung der drei Nitrobenzoëss. neben einander wurde eine Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daſs z. B. das Gemisch aller Drei mit überschüssiger o- und m-Säure bis zur Sättigung geschüttelt wurde. Dann wurde ein Teil der Lsg. abpipettiert. Neues W. wurde hinzugegeben, und es wurden diese Operationen so lange wiederholt, bis der Titer der gesättigten Lsg. nur noch der einer Lsg. war, die mit reiner o- und m-Säure gesättigt war. Die Summe des verbrauchten Alkalis wurde verglichen mit dem Verbrauch von Alkali in einer Kontrollflasche, in der überschüssige o- und m-Säure aber ohne das bei der Nitrierung entstandene Säuregemisch in genau gleicher Weise mit W. behandelt worden war. Aus der Differenz konnte auf die Menge der p-Menge im Reaktionsgemisch geschlossen werden, aber nur durch den Vergleich mit empirisch festgestellten Kurven. Eine theoretische Berechnung war nicht möglich, da zwar für Gemische von ortho+para u. meta+para das Nernst'sche Gesetz der Löslichkeitserniedrigung gilt, in Gemischen von o- mit m-S. dagegen die Löslichkeit gröſser ist als die Summe der Löslichkeiten der Einzelsäuren.

Es wurde Benzoës. in reiner Salpeters. nitriert, das Prod. wurde in W. eingetragen, und die dabei gelöst bleibenden SS. wurden durch eine mühsame Extraktion mit Ä., Ausschütteln der äth. Lsg. mit W. etc. gleichfalls gewonnen und dem Hauptprod. beigemengt. Besondere Unterss. ergaben, daſs das Reaktionsgemisch frei war von Benzoës. und Dinitross., u. daſs es die Gesamtmenge der entstandenen Nitrobezoëss. enthielt. In ähnlicher Weise wurde die Nitrierung des Methyl- und des Äthylesters untersucht. Die Tabelle ergiebt die auf das m-Prod. = 100 bezogenen Mengen der Nitrokörper, die bei —40, resp. 30°, 0° und +30° entstanden waren.

Nitrierung bei		— 30°	0°	+ 30°
m-	Benzoësäure	100	100	100
o-	Benzoësäure	16,9	23,1	29,2
p-	Benzoësäure	0,7	1,6	1,6
m-	Methylester	100	100	100
o-	Methylester	31,7	28,7	36,8
p-	Methylester	2,7	7,9 (?)	6,4
		—40°		
m-	Äthylester	100	100	100
o-	Äthylester	34,8	41,4	41,7
p-	Äthylester	1,8	4,8	8,9.

(Z. physik. Ch. **31**. 79—96. Jubelband 31/12. 1899. Groningen.) Bodländer.

Emil Fischer, *Spaltung einiger racemischer Amidosäuren in die optisch-aktiven Komponenten.* (II. Mitteilung.) Wie schon Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2451 (C. **99**. II. 764) erwähnt ist, läſst sich das *r*-Benzoyltyrosin von Erlenmeyer und Halsey (Liebig's Ann. **307**. 138; C. **99**. II. 300) durch optisch aktive Basen spalten, und zwar diente für die Gewinnung der *l*-Modifikation das Brucin, für die des *d*-Antipoden das Cinchonin. — *r-Benzoyltyrosin*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot COC_6H_5) \cdot COOH$, erhält man wie folgt in einer Ausbeute von 65—70 % der Theorie: 50 g p-Oxy-α-benzoylaminozimmts. werden in 500 ccm W., ohne zu kühlen, mit 500 g 2 %ig. Na-Amalgam in etwa $^3/_4$ Stdn. reduziert; dann kocht man, behufs Zerstörung von Resten der nicht reduzierten S. mit NaOH bis zum Aufhören der NH_3-Entw., fällt mit Salzs. und krystallisiert aus Eg. oder W. um. Man gewinnt so die Benzoylverb. in Form bei 195—197° (korr.) schm. Nädelchen, aus welchen durch 4-stündiges Kochen mit der

80-fachen Menge 20%ig. Salzs. das *r-Tyrosin*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, hervorgeht. Die Racemverb. [kurze, häufig sternförmig gruppierte Nädelchen aus W., die, rasch erhitzt, bei 314—318° (korr.) unter lebhafter Gasentw. schm.] unterscheidet sich von den beiden aktiven Formen leicht durch die geringe Löslichkeit ihres in Nadeln krystallisierenden Chlorhydrats. — Das aus seinem Brucinsalz (Glänzende vierkantige Täfelchen aus W.) abgeschiedene *Benzoyl-l-tyrosin*, $C_{16}H_{15}O_4N$, kommt aus W. und einigen Tropfen Salzs. in glänzenden Blättern oder Tafeln heraus, die bei 165—166° (korr.) — also 30° niedriger als der Racemkörper — schm. und in h. W. erheblich leichter l. sind, als jener; $[\alpha]_D^{20}$ in 8%ig. alkal. Lsg. +15,25°, in 5%ig. alkal. Lsg. +18,29°. — Für die Darst. des *l-Tyrosins* aus der Benzoylverb. erhitzt man 8 Stdn. mit 10%ig. Salzs. im Rohr auf 100°; aus W. scheiden sich dann lange, seidenglänzende, biegsame Nadeln ab, die ganz wie die natürliche Verb. aussehen; in 21%ig. Salz. war $[\alpha]_D^{20}$ = —8,64°, in 4%ig. S. dagegen = —13,2°. — Das Cinchoninsalz des *Benzoyl-d-tyrosins* schied sich aus W. in ziemlich breiten Nadeln ab; die Benzoylverb. selbst schm. bei 165,5° u. zeigte in alkal. Lsg. $[\alpha]_D^{20}$ = —19,59°. — Das *d-Tyrosin* verhielt sich beim Erhitzen wie das *l*-Derivat; in 21%ig. Salzs. wurde $[\alpha]_D^{20}$ = +8,64° gefunden. Als aus den Mutterlaugen von der Spaltung des *r*-Benzoyltyrosins das Brucin entfernt, der Rückstand mit Salzs. verseift und *r*-Tyrosin in Form eines Chlorhydrats entfernt worden war, resultierte ein *d*-Tyrosin mit $[\alpha]_D^{20}$ = +16,4°; der Vf. hält es für möglich, daſs diese stärkere Drehung von einer dem *r*-Benzoyltyrosin beigemengten isomeren Substanz hervorgerufen wurde. — Mittels der Cinchoninsalze gelang auch die Spaltung des ERLENMEYER'schen *Benzoylphenylalanins*; bisher wurde jedoch nur die *d*-Komponente vom F. 142—143° isoliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3638—46. 8/1. [22/12. 1899.] I. Chem. Inst. Univ. Berlin.)

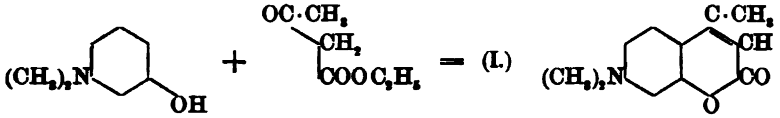
STELZNER.

H. v. Pechmann, *Studien über Cumarine. I. Über das Verhalten der Aminophenole gegen Acetessigester.* Die v. PECHMANN-DUISBERG'sche Cumarinsynthese (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2119) aus Phenolen u. Acetessigester oder analogen *β*-Ketonsäureestern verläuft am glattesten, wenn das Phenol Hydroxyle in m-Stellung enthält; dagegen scheint sie durch negative Substituenten ganz verhindert zu werden, denn es gelang nicht, die drei Nitrophenole oder Oxybenzoësä. mit Acetessigester zu Cumarinen zu kondensieren. — Von den Aminophenolen liefert die o-Verb. nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1949) mit Acetessigester eine leicht spaltbare Anhydroverb.; das m-Derivat reagiert, wie im zweiten und dritten der folgenden Referate auseinandergesetzt ist, in komplizierter Weise, weil hier gleichzeitig die HO- u. die NH_2-Gruppe auf den Ketonsäureester einwirken. — Von den Dialkylaminophenolen verhält sich nur das m-Derivat normal (vgl. das folgende Referat); die o- und p-Verb. liefern mit Acetessigester und alkoh. $ZnCl_2$ kein oder vielleicht nur minimale Mengen Cumarin. — Das noch unbekannte *p-Dimethylaminophenol*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, wurde wie folgt erhalten: 50 g p-Aminophenol, 200 g CH_3J, 130 g Soda und 750 g W. wurden 6—8 Stdn. gekocht u. dann kalt filtriert; aus dem auf 300 ccm eingeengten Filtrat schieden sich 80 g Trimethylphenolammoniumjodid, $(CH_3)_3N(C_6H_4 \cdot OH)J$, (GRIESS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 246) ab, welches sich bei der Destillation unter 30 mm Druck in CH_3J, p-Dimethylaminophenol u. sehr wenig p-Dimethylaminoanisol spaltete, welch' letzteres beim Destillieren des Jodids unter gewöhnlichem Druck als alleiniges Rk.-Prod. auftritt. Das p-Dimethylaminophenol bildet, frisch destilliert, farblose Krystalle, welche an der Luft sich jedoch rasch dunkel färben; F. 74—76; Kp_{30}. 165°. (Ber. Dtsch chem. Ges. **32**. 3681—90. 8/1. [23/12. 1899]. Chem. Univ.-Lab. Tübingen.)

STELZNER.

H. v. Pechmann u. Max Schaal, *Studien über Cumarin. II. Über das p-Dimethylamido-β-methylcumarin und einige Homologe.* Aus m-Dimethylaminophenol u.

Acetessigester entsteht in Ggw. von alkoh. $ZnCl_2$, wie schon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 277; C. **97**. I. 473) mitgeteilt wurde, *p-Dimethylamino-β-methylcumarin*:



Gelbliche Nadeln mit grünem Reflex aus verd. A., die 3 Mol. H_2O enthalten u. an der Luft verwittern; unl. in W., Lg.; die Lsgg. fluoreszieren blau, wie die des Umbelliferons, die Lsg. in konz. Salzs. zeigt jedoch schwach kupferrote Fluoreszenz; schwache Base. — Sulfat. Wl., gezahnte Blättchen. — Durch Kochen mit 50%ig. KOH wird das Cumarin zu einer Cumarins. gel., welche beim Fällen der Fl. mit SS. sofort wieder in das Cumarin zurückgeht; beim Erhitzen mit Jodalkylen + Na-Alkoholat bleibt es unverändert. Der sich hier zeigende Unterschied gegen das Verhalten der Oxycumarine ist vielleicht darauf zurückzuführen, daſs bei den durch Alkali entstehenden Oxycumarinss. *Cis*- und *Trans*-Form ungefähr gleich begünstigt sind, während von den stereoisomeren Dialkylaminocumarinss. $\begin{matrix} H\cdot C\cdot C_6H_3<^{OH}_{N(CH_3)_2} \\ H\cdot C\cdot COOH \end{matrix}$ und $\begin{matrix} H\cdot C\cdot C_6H_3<^{OH}_{N(CH_3)_2} \\ HOOC\cdot C\cdot H \end{matrix}$ die erstere, die *Cis*-Form, infolge der Affinität der HOOC- zur $(CH_3)_2N$-Gruppe die stabilere sein und das Auftreten der *Trans*-Form, d. h. einer beständigen Cumarins., sehr erschweren oder ganz verhindern wird. — In der Kalischmelze hätte das Dimethylaminocumarin, analog den Oxycumarinen, in m-Dimethylaminophenol und *o-Oxy-p-dimethylaminoacetophenon*, $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot COCH_3$, zerfallen sollen. Letztere Verb. (Blättchen aus Lg.; F. 120°; l. in Alkalien und SS.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. schwarzviolett) entsteht jedoch nur in Spuren; Hauptprod. der Rk. ist ein *Disdimethylaminodihydrocumaron* vielleicht der Formel II. Fleischrote Kryställchen aus A.; F. 142°; unl. in W.; lösl. in organischen Solvenzien und Mineralsäuren.

II. $(CH_3)_2NC_6H_3<^{O-CH_2}_{\quad C(CH_3)}\cdot(CH_3)C^{CH_2\cdot O}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$

— Die Konstitution des Dimethylaminomethylcumarins (I.) ergab sich schlieſslich mit Sicherheit daraus, daſs es aus dem im folgenden Ref. beschriebenen Aminomethylcumarin, welches von N_2O_3 in *β*-Methylumbelliferon übergeführt wird, durch Methylieren hervorgeht. — Mit N_2O_3 oder Salpeters. liefert es, je nach den Bedingungen, Mono- oder Dinitroderivate. *Nitro-p-dimethylamino-β-methylcumarin*, $C_{12}H_{12}O_4N_2$. Gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 159°; mit gelber Farbe in den meisten Solvenzien l. — *Dinitro-p-dimethylamino-β-methylcumarin*, $C_{12}H_{11}O_6N_3$. Gelbe, seidenglänzende Nadeln aus Eg., die sich bei 230° bräunen und bei 255 bis 260° unter Zers. schm.; swl. — Mit Brom vereinigt sich das Cumarin I. in k. $CHCl_3$ zum *p-Dimethylamino-β-methylcumarindibromid* (III.); Nädelchen aus Eg.; F. 210° unter Zers. Beim Aufbewahren, in Berührung mit W., ja schon beim Umkrystallisieren aus verd. A. geht das Dibromid unter Verlust von HBr in *p-Dimethylamino-α-brom-β-methylcumarin* (IV.) über; Nadeln; F. 169°; die Lsgg. fluoreszieren grünlich;

III. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3<^{C(CH_3)Br\cdot CH\cdot Br}_{O\text{———}CO}$ IV. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3<^{C(CH_3):C\cdot Br}_{O\text{———}CO}$

Brom erzeugt in der $CHCl_3$-Lsg. zwei im Benzolkern substituierte *Brom-p-dimethylamino-α-brom-β-methylcumarine*, $C_{12}H_{11}O_2NBr_2$. Das direkt ausfallende Öl wandelt sich in A. in bei 126° schm. Nadeln um; das im $CHCl_3$ gelöst bleibende Isomere

scheidet sich aus $CHCl_3$ + Ä. in Nadeln vom F. 184° ab. — Trägt man das Dibromid (III.) oder das Monobromderivat (IV.) in sd., 10%ig., äthylalkoh. KOH ein, so fällt *p-Dimethylamino-β-methylcumarilsäure* (V.) aus; graue, benzolhaltige Nadeln aus Bzl., welche bei 110° benzolfrei werden und bei 165° unter Zers. schm.; unl. in Lg.; fluoresziert in alkalischer Lsg. blau und giebt mit $FeCl_3$ in A. eine blaugrüne Färbung; liefert beim Destillieren nach Beendigung der CO_2-Entw. *p-Dimethylamino-β-methylcumaron* (VI.), cumarinartig riechende, ll. Krystalle (aus verd. Holzgeist)

V. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}C(CH_3)\\O\end{matrix}{>}C\cdot COOH$ VI. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}C(CH_3)\\O\end{matrix}{>}CH$

vom F. 58°. — *p-Dimethylamino-α-äthyl-β-methylcumarin* (VII.) aus m-Dimethylaminophenol und Äthylacetessigester, $CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot COOC_2H_5$; scheidet sich aus A. in bei 89°, aus Bzl.-Lg. in bei 135° schm. Krystallen der Zus. $C_{14}H_{17}O_2N$ ab;

VII. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}C(CH_3):C\cdot C_2H_5\\O\text{———}CO\end{matrix}$

auch in viel W. l.; die Lsgg. fluoreszieren violett. — *p-Diäthylamino-β-methylcumarin* wurde aus m-Diäthylaminophenol und Acetessigester als Öl erhalten; aus seiner Lsg. in verd. Salzs. fällt Bromwasser das *Tribromderivat* $C_{14}H_{14}O_2NBr_3$; Krystalle aus verd. A.; F. (unscharf) 109°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3690—96. 8/1. [23/12. 1899.] Chem. Univ.-Lab. Tübingen.) Stelzner.

H. v. Pechmann und **Otto Schwarz**, *Studien über Cumarine. III. Über das p-Amino-β-methylcumarin.* Kocht man 100 g *m-Aminophenol* mit 140 g Acetessigester, 300 g A. und 100 g $ZnCl_2$ 10—12 Stunden u. vermischt die erkaltete Fl. vorsichtig mit der zehnfachen Menge W., so scheidet sich innerhalb 24 Stdn. ein dunkelbrauner Nd. ab, welcher mit 5%ig. Salzs. extrahiert wird. Aus der filtrierten Lsg. fällt überschüssige Natronlauge in einer Ausbeute von 20—25% das *p-Amino-β-methylcumarin* (I., über die weiteren Prodd. der Rk. vgl. das folgende Referat); braungelbe, stark glänzende, rispenartig gruppierte Stäbchen aus A., welche im auffallenden Sonnenlicht in allen Farben schillern, bei 215° sintern u. bei 223° geschm. sind; wl. in A., $CHCl_3$, Ä., leichter in Eg.; unl. in W., verd. Essigs.; wird aus Mineralss. durch W. nicht gefällt; sehr verd. Lsgg. fluoreszieren leuchtend blau; wird durch sd. Alkalien gel., durch CO_2 oder Essigs., aber unverändert wieder gefällt. — Monoacetylverb., $C_{12}H_{11}O_3N$. Nädelchen aus verd. Essigs. oder verd. Aceton; F. 270°. — Monobenzoylverb., $C_{17}H_{13}O_3N$, nach Claisen dargestellt; rotstichige, stark glänzende, flache Nadeln aus Essigs. oder Aceton; F. 249—250°. — *p-Methylamino-β-methylcumarin* (II.)

I. $H_2N\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}C(CH_3):CH\\O\text{———}CO\end{matrix}$ II. $CH_3\cdot HN\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}C(CH_3):CH\\O\text{———}CO\end{matrix}$

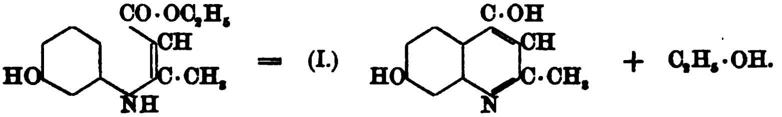
aus m-Monomethylaminophenol, Acetessigester und alkoh. $ZnCl_2$; schwefelgelbe, verfilzte Nädelchen mit 1 Mol. H_2O aus verd. A.; F. 123°; die Lsgg. fluoreszieren grünlichblau; wird aus starken Mineralss. durch W. gefällt. — Nitrosoverb., $C_{11}H_{10}O_3N_2$. Dunkelgelbe, zu Warzen vereinigte Nädelchen aus A.; F. 189°. — Durch Erhitzen der Verb. I. mit CH_3J auf 100° entsteht, neben geringen Mengen des im voranstehenden Referat beschriebenen *p-Dimethylamino-β-methylcumarins* vom F. 143°,

III. $J(CH_3)_3N\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}C(CH_3):CH\\O\text{———}CO\end{matrix}$ IV. $HO\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}C(CH_3):CH\\O\text{———}CO\end{matrix}$

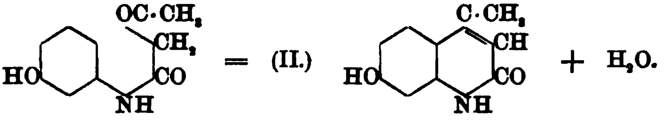
β-Methylcumarin-p-trimethylammoniumjodid (III.); zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus wenig W., die, rasch erhitzt, bei 188° in CH_3J und die tertiäre Base zerfallen;

ll. in h. W.; swl. in A.; verd. Lsgg. fluoreszieren blau. — Pt-Salz. Wl., ährenförmig gruppierte Prismen. — Das *β-Methylumbelliferon* (IV.) bildet sich aus dem p-Amino-β-methylcumarin, wenn man dasselbe in stark schwefelsaurer Lsg. diazotiert und die Fl. dann allmählich zum Kochen erhitzt; Nadeln mit 1 Mol. H_2O, welche bei 185° schmelzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3696—99. 8/1. [23/12. 1899.] Chem. Univ.-Lab. Tübingen.) STELZNER.

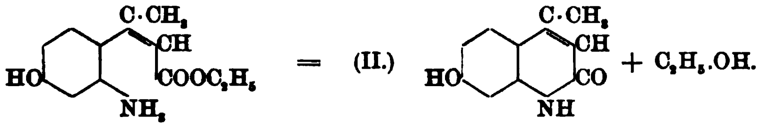
H. v. Pechmann und **Otto Schwarz**, *Studien über Cumarine. IV. Einwirkung von m-Aminophenol auf Acetessigester.* Das m-Aminophenol reagiert mit dem Acetessigester nach zwei verschiedenen Richtungen, erstens als substituiertes Phenol, was zur B. des im voranstehenden Referat beschriebenen Amino-β-methylcumarins Anlafs giebt, und zweitens als substituiertes Anilin, wodurch die im Folgenden erwähnten Prodd. entstehen. — Wie bekannt, reagieren Anilin und Acetessigester je nach den Versuchsbedingungen verschieden mit einander; nach CONRAD u. LIMPACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 944; C. **87**. 408) vereinigen sie sich bei Wasserbadtemperatur zum Phenylaminocrotonsäureester, welcher bei 250° unter Abspaltung von A. in 4-Oxychinaldin übergeht. Analog verhält sich das m-Oxyanilin gegen den Ketonsäureester; primär entsteht der m-Oxyphenylaminocrotonsäureester, welcher sich dann bei genügend hoher Temperatur zu *4,7(?)-Dioxychinaldin* kondensiert:



[Anm. Das Carboxäthyl könnte auch in o-Stellung zum Phenolhydroxyl unter B. eines 4,5-Dioxychinaldins in den Benzolkern eingreifen, doch machen die Vff. vorläufig die a priori auch wahrscheinlichere Annahme, dafs dies — wie ebenso im Folgenden vorausgesetzt wird — in p-Stellung geschehen ist.] — Nach KNORR (LIEBIG's Ann. **236**. 69) entsteht aus Anilin und Acetessigester bei 150° Acetylacetanilid, welches von konz. Schwefels. in Lepidon übergeführt wird; wird diese Rk. mit m-Oxyanilin u. Acetessigester durch Kochen in Ggw. von alkoh. $ZnCl_2$ oder Erhitzen im Rohr auf 150° durchgeführt, so ergiebt sie direkt das *7(?)-Oxylepidon*:

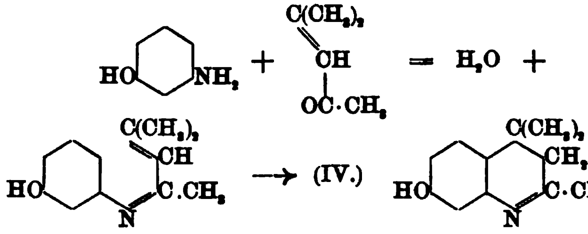


Diese von BESTHORN und BYVANCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 796; C. **98**. I. 1130) bereits aus m-Phenylendiamin und Acetessigester gewonnene Substanz kann sich aus m-Aminophenol und Acetessigester bei Anwendung von alkoh. $ZnCl_2$ als kondensierendes Agens, wobei die intermediäre Entstehung des eben formulierten Anilids wenig wahrscheinlich ist, nach Analogie der Umbelliferonsynthese aus Resorcin und Acetessigester, aus einer Aminooxymethylzimmts. gebildet haben:

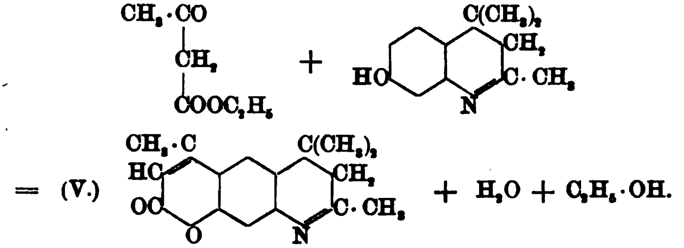


Während beim Kochen von Acetessigester mit m-Amidophenol u. alkoh. $ZnCl_2$ die Kombination der Cumarin- mit der Lepidonsynthese, welche zu einem Oxychinocumarin (III.) hätte führen sollen, nicht eintrat, wurde die Rk. andererseits dadurch

kompliziert, dafs der Ester die Ketonspaltung erlitt, und das so entstehende Aceton sich zu Mesityloxyd kondensierte, welches nunmehr zur B. von *Dihydrochinolinderivaten* Veranlassung gab. Ein derartiges Prod. ist das *2,4,4-Trimethyl-7(?)-oxy-3,4-dihydrochinolin:*

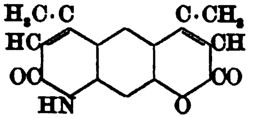


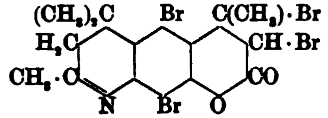
Mit Acetessigester vereinigt sich dasselbe wie ein gewöhnliches Phenol, unter B. eines Cumarins, des *2,4,4-Trimethyl-3,4-dihydrochino-β-methylcumarins*:



Brom wirkte auf letztere Verb. ein unter B. eines bromierten Dibromides (VI.), aus welchem durch HBr-Abspaltung der Körper VII. hervorging, welcher weiterhin in die substituierte Cumerils. VIII. umgewandelt wurde.

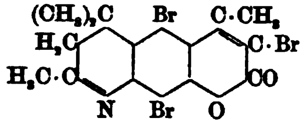
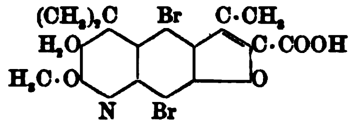
Experimentelles. Die Isolierung des m-Amino-β-methylcumarins aus dem Reaktionsprod., welches beim Kochen von Acetessigester mit m-Aminophenol und alkoh. $ZnCl_2$ erhalten wird, ist schon im voranstehenden Referat beschrieben; in dem alkal. Filtrat blieb das Dihydrochinolin (IV.) gel., welches durch Essigs. abgeschieden wurde (10—12 g). Das in 5%ig. Salzs. Unl. gab an 5%ig. NaOH das Oxylepidon (40 g) ab und hinterliefs 20—25 g des hydrierten Oxychinocumarins (V.). — *7(?)-Oxylepidon* (II.) wird dargestellt durch 5—6-stünd. Erhitzen äquimolekularer Mengen m-Aminophenol und Acetessigester auf 150°; verfilzte Nädelchen mit 1 Mol. H_2O aus verd. A., die bei 105° wasserfrei werden, sich bei 280° bräunen u. zwischen 290° und 300° schm., swl. in W., Ä., Bzl., leichter in A., die Lsgg. in sehr verd. Alkalihydroxyden oder -carbonaten fluoreszieren blau; konz. NaOH fällt perlmutterglänzende Blättchen eines Na-Salzes. — Chlorhydrat. Glänzende Nadeln, die von W. dissociiert werden. — Pikrat. Gelbe Nadeln. — $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. gelbrot.

III. 

VI. 

— Acetylverb., $C_{12}H_{11}O_3N$. Nadeln aus A., die bei 240° sintern und bei 250—254° schm. Die CH_3CO-Gruppe dürfte am Phenolhydroxyl haften, da Lepidon und Carbostyril sich nicht acetylieren lassen. — Monobenzoylverb., $C_{17}H_{13}O_3N$, in Pyridin dargestellt; Nädelchen aus A.; F. 288°. — *2,4,4-Trimethyl-7(?)-oxy-3,4-dihydrochinolin* (IV.) wird in guter Ausbeute durch 1-stünd. Erwärmen gleicher Mengen von Aminophenol und Mesityloxyd erhalten; amorphes, graues, ll. Pulver ohne scharfen F.; l.

in SS. u. Alkalien; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. violett. Kondensiert sich mit Acetessigester bei 10-stündigem Kochen mit alkoh. $ZnCl_2$, sowie beim Stehenlassen mit konz. Schwefels. oder Na-Alkoholat zum *2,4,4-Trimethyl-3,4-dihydrochino-β-methylcumarin* (V.); schwefelgelbe Blättchen; F. 268°; l. in h. A., $CHCl_3$, Lg. mit blaugrüner Fluorescenz; l. in h. konz. Salzs.; unl. in verdd. SS. und Alkalien; giebt mit

VII.  VIII. 

Brom das *2,4,4-Trimethyl-3,4-dihydro-5,8-(?)-dibromchino-β-methylcumarindibromid* (VI.), grüngelbe Nädelchen aus Bzl. oder $CHCl_3$, die bei 204°, unter Zers. schm. Löst man diese Tetrabromverb. in h. alkoh. KOH und verd. mit W., so fällt durch Essigs. das *2,4,4-Tribrom-3,4-dihydro-5,8(?)-dibromchino-α-brom-β-methylcumarin* (VII.) aus; gelbe Nädelchen aus A.; F. 191° unter Zers. — Durch 1-stünd. Kochen mit 10%ig. alkoh. KOH werden beide Bromide in die *2,4,4-Trimethyl-3,4-dihydro-5,8-(?)-dibromchino-β-methylcumarilsäure* (VIII.) übergeführt; Nädelchen aus verdünntem A.; F. 206° unter Zers.; konz. Säuren lösen mit blaugrüner Fluorescenz; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. violett; beim Erhitzen gab die S. unter Entw. von CO_2 neben anderen Prodd., das entsprechende Cumaron als weißes, sich an der Luft blau färbendes Sublimat. — Durch A. u. HCl oder H_2SO_4 ließ sich die Cumarils. nicht verestern; dagegen setzte sich das Ag-Salz mit CH_3J in Ä. schon bei gewöhnlicher Temperatur um. Der *Methylester*, $C_{17}H_{17}O_3NBr_2$, scheidet sich aus verd. A. in gelben, in A. und Ä. ll. Nadeln vom F. 138° ab. — Zur Darst. des *4,7(?)-Dioxychinaldins* (I.) erwärmt man äquimolekulare Mengen m-Aminophenol u. Acetessigester 3 Stdn. auf dem Wasserbad und erhitzt den entstandenen m-Oxyphenylamidocrotonester, nach dem Reinigen und Trocknen, rasch auf 250—260°. Nadeln aus verd. A., die 1 Mol. H_2O enthalten und ohne F. oberhalb 300° verkohlen; l. in verdd. Alkalien, konz. SS.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. gelbrot. — Diacetylverb., $C_{14}H_{13}O_4N$. Nädelchen aus Essigs. oder A., die bei 225° sintern und bei 232° geschm. sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3699—3704. 8/1. [23/12. 1899.] Chem. Univ.-Lab. Tübingen.)

STELZNER.

G. Blanc, *Über einige Amine, welche den Campherkern enthalten.* Das *Dihydroisolauronamin*, $C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2$, wird durch Reduktion des Isolauronolsäurenitrils mittels Na und sd. A. erhalten, farblose Fl., Kp_{760}. 185°, D^{15}. 0,8619, zieht CO_2 an der Luft an. — Chlorhydrat, $(C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2)HCl$, perlmutterartig glänzende Blättchen, F. 265° unter Zers., l. in W. u. A. — Chloroplatinat, $(C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbes Krystallpulver, unl. in W. und A. — Chloraurat, $(C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2\cdot HCl)AuCl_3$, hellgelbe Nadeln, F. 203—205°, wird beim Kochen mit W. in ein modifiziertes Chloraurat, $C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2\cdot AuCl_3$, gelbes Pulver, unl. in W., verwandelt. Dieses geht bei Einw. von HCl wieder in das normale Chloraurat über. — Nitrat, $(C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2)HNO_3$, perlmutterglänzende Blättchen, F. 179° unter Zers., ll. in W. — Nitrit, $(C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2)HNO_2$, weiße Nadeln, ll. in W. — Sulfat, $(C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2)_2H_2SO_4$, weiße Schuppen, F. 245° unter Zers., ll. in W. u. A. — Oxalat, $(C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2)_2(CO_2H)_2$, feine Nadeln, F. 243° unter Zers., wl. in W. — Pikrat, goldgelbe Blättchen, F. 215°. — *Benzoyldihydroisolauronamin*, $C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, große Prismen, F. 51°, ll. in organischen Lösungsmitteln. — *Dihydroisolauronaminharnstoff*, $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_8H_{15}$, feine Nadeln, F. 102°, wl. in Bzl. und PAe. — *Dihydroisolauronyloxamid*, $(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_8H_{15})_2$, durchsichtige Tafeln (aus A. + PAe.), F. 133—134°.

Substitutionsderivate des Dihydroisolauronamins. *Äthyldihydroisolauronamin*, $C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$, farblose, bewegliche Fl., Kp_{760}. 205°, D^{15}. 0,8417. — Chlorhydrat, $(C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5)HCl$, feine Nadeln, schm. unter Zers., zll. in W. und A. — Chloroplatinat, orangerote Nadeln, zll. in sd. W. — Nitrit, $(C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5)HNO_2$, feine Nadeln, F. 161°, beständig in wss. Lsg., in Ggw. einer S. entsteht die Nitrosoverb. — Sulfat, $(C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5)_2H_2SO_4$, F. 124—125°, ll. in W., zerfließlich. — Pikrat, F. 112—114°. — *Nitrosoäthyldihydroisolauronamin*, $C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$, eigenartig riechendes Öl. — *Diäthyldihydroisolauronamin*, $C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$, Kp. 235°. — Chlorhydrat, kleine Prismen, F. 182—183°, sll. in W. und A. — *Homodihydroisolauronamin*, $C_8H_{15}\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$, entsteht bei der Reduktion des Acetylisolaurolenoxims, Kp. 190°, D^{15}. 0,9558. — Chlorhydrat, F. 230°, ll. in W. und A. — Chloroplatinat, orangegelbes Krystallpulver, unl. in W. und A. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 38—40. [2/1.*] Paris. Fakultät d. Wiss.) Hesse.

Jeancard und **Satie**, *Über die Geraniumöle.* Vff. weisen darauf hin, daſs die Geraniumöle in der Regel einen gröſseren Gehalt an freien SS. enthalten, welcher bei der Bestimmung des Estergehaltes, bezw. des Verseifungskoeffizienten beachtet werden sollte. Den gewöhnlichen Verseifungskoeffizienten bezeichnen Vff. als „Verseifungskoeffizient in der Wärme" u. stellen demselben gegenüber den „Verseifungskoeffizienten in der Kälte". Letzteren ermitteln Vff. in folgender Weise: 3 g Öl werden in 10 ccm 96%ig. A. gel. und mit 10 ccm $^1/_{10}$n. KOH versetzt. Nach 2 Min. wird mit W. ausgefällt und der Überschuſs an KOH zurücktitriert. Die von 1 g Öl verbrauchten Milligramme KOH ist der Verseifungskoeffizient in der Kälte. In der folgenden Tabelle sind einige Eigenschaften der untersuchten Geraniumöle zusammengestellt:

	D^{15}.	Optisches Drehungsvermögen	Verseifungskoeffizient		Estergehalt. Prozente. $(C_{12}H_{20}O_2)$	Alkoholgehalt. Prozente. $(C_{10}H_{18}O)$
			In der Wärme	In der Kälte		
Geraniumöl von Cannes · ·	0,8972	—9,40°	54,60	26,60	9,80	61,31
„ „ Spanien ·	0,9073	—7,30°	65,80	43,40	7,84	66,23
„ „ Corsika · ·	0,9012	—8,00°	60,20	40,13	7,00	68,55
„ „ Afrika · ·	0,9006	—8,06°	65,80	42,93	8,08	63,19
„ „ Bourbon ·	0,8905	—8,20°	74,00	56,00	6,65	71,28
„ „ Indien · ·	0,8960	—0,48°	43,00	9,60	11,30	84,62

Durch Ermittelung des Verseifungskoeffizienten in der Kälte kann man feststellen, daſs die Geraniumöle bei Luftzutritt sich oxydieren. Nach kurzer Zeit (zwei Monate) ist der Verseifungskoeffizient in der Kälte bereits bedeutend gröſser geworden. Abgesehen vom indischen Geraniumöl (Palmarosaöl) enthält das Geraniumöl von Cannes die kleinste Menge freier SS. und oxydiert sich beim Stehen am wenigsten schnell. Die Bestimmung des Verseifungskoeffizienten in der Kälte ist ein Mittel, um die verschiedenen Geraniumöle voneinander zu unterscheiden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 37—39. 5/1.) Hesse.

V. Merz und **H. Strasser**, *Über naphtylierte Phenylendiamine.* β-Naphtylierte Phenylendiamine sind schon bekannt, die α-Verbb. haben Vff. nach den früher (J. pr. Chem. [2] **60**. 159; C. **99**. II. 664) für die Benzidinverbb. angegebenen Methoden dargestellt. *α-Naphtyl-m-phenylendiamin*, $C_{16}H_{14}N_2$. B. Aus gleichen Gewichtsteilen m-Phenylendiamin u. α-Naphtol bei 270—300° im CO_2-Strom in 20 Stdn.; Abdestillieren der unveränderten Ingredienzien; Umwandlung in das salzsaure Salz, Auskochen

desselben mit Bzl. u. Destillation der freien Base. Prismen aus Bzl.-PAe. F. 94,5 bis 95°. Kp_{12}. 275—280°. In h. W. etwas l., in h. A. ll., in Ä. u. h. Bzl. sll. Die Lsg. in konz. Schwefels. wird durch $NaNO_2$ erst grün, dann grau, mit KNO_3 ebenso, aber zuletzt braun. $C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Lange, feine, weiſse Nadeln; in h. A. ll., in starker Salzs. fast unl.; wird durch sd. W. zers. $(C_{16}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Weiſse Blättchen. Wird durch sd. W. zers. — *α-Dinaphtyl-m-phenylendiamin*, $C_{26}H_{20}N_2$. B. Aus m-Phenylendiamin und überschüssigem Naphtol bei 270—290° im CO_2-Strom. Das Naphtol wird abdestilliert; die Mononaphtylverb. durch Salzs. entfernt u. die rückständige Verb. im Vakuum dest. Kleine Prismen aus Bzl.-A. F. 137,5—138°. (Die frisch destillierte M. krystallisiert in Nadeln aus A. F. 100° u. geht beim F. in die höher schm. über; ist auch leichter l.) In h. A. und Ä. wl.; bei 19° l. in 19,3 Tln. Bzl. zu blaufluoreszierender Lsg. Hat kaum basische Eigenschaften. $NaNO_2$ und KNO_3 in H_2SO_4 färben wie bei der Mononaphtylverb.

α-Naphtyl-p-phenylendiamin, $C_{16}H_{14}N_2$. B. Aus gleichen Tln. p-Phenylendiamin und α-Naphtol bei 260—310°. Abdestillieren des Naphtols; Reinigung durch das Chlorhydrat u. Dest. der Base. Farblose Blätter aus Bzl.-PAe. F. 80,5—81°. Kp_{12}. 275—280°. In h. Bzl. und A. ll.; in sd. W. etwas l. Die wss. Lsg. oxydiert sich schnell. $NaNO_2$ und KNO_3 in H_2SO_4 färben violett. Die Salze werden durch W. zers. $C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Glänzende, farblose Blättchen. $(C_{16}H_{14}N_2)_2H_2SO_4$. Farblose Blättchen. — *Acetyl-α-naphtyl-p-phenylendiamin*, $C_{18}H_{16}N_2O = C_6H_4(NH \cdot C_{10}H_7)(NH \cdot C_2H_3O)$. B. Durch sd. Eg. Sternförmig gruppierte, feine, weiſse Nadeln aus A. F. 162,5°. — *α-Dinaphtyl-p-phenylendiamin*, $C_{26}H_{20}N_2$. B. Aus p-Phenylendiamin mit 2—4 Mol. α-Naphtol bei 250—300°. Reinigung durch Krystallisation u. Vakuumdest. Farblose, flache Nadeln aus Bzl. F. 205,5°. Kp_5. 355°. In h. Anilin ll., in anderen Mitteln wl.; l. bei 19° in 319 Tln. Bzl. Sehr schwache Base.

α-β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin, $C_{26}H_{20}N_2$. B. Aus α-Naphtyl-m-phenylendiamin u. sd. β-Naphtol bei Luftabschluſs. Feine Nädelchen aus Bzl.-PAe. F. 140°. Kp_{6-7}. 355 bis 358. In sd. Bzl. ll., l. bei 25° in 34,9 Tln. Bzl., in sd. A. u. Ä. wl. — *α-β-Dinaphtyl-p-phenylendiamin*, $C_{26}H_{20}N_2$. B. Aus α-Naphtyl-p-phenylendiamin u. sd. β-Naphtol bei Luftabschluſs. Perlmutterähnlich glänzende Blättchen aus Bzl. F. 204°. $Kp_{0,5}$. 360°. In h. Anilin ll., in sd. A., Ä. und Bzl. wl., l. bei 25° in 388 Tln. Bzl. Die feuchte Verb. fluoresziert blauviolett. Wird durch Salzs. bei 200° gespalten. (J. pr. Chem. [2] **60**. 345—65. 27/12. 1899. Basel. Lab. der Basler Chem. Fabrik.) Rassow.

William A. Davis, *Esterifikation von β-Naphtolderivaten.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem Soc. s. S. 131.) *3¹-Brom-2-methoxynaphtalin*, $C_{10}H_6BrOCH_3$. Durch zehnstündiges Erhitzen von 5 g Bromnaphtol mit 5 g Methylalkohol. Kugeln von kleinen, weiſsen Nadeln aus Eg., wl. in A., zwl. in Bzl., Chlf. — *1-Brom-2-methoxynaphtalin*, $C_{10}H_6BrOCH_3$. Durch fünfstündiges Erhitzen von 4 g Bromnaphtol, 2,7 g Jodmethyl, 10 g Methylalkohol u. 1,4 g Kaliumhydrat auf 100°. Dünne, glänzende Platten aus PAe. — *1-Chlor-2-methoxynaphtalin*, $C_{10}H_6ClOCH_3$, analog dargestellt. Dünne, farblose Platten aus A. — *1,3¹-Dibrom-2-methoxynaphtalin*, $C_{10}H_5Br_2OCH_3$. 5 g Dibromnaphtol werden mit 2,5 g Jodmethyl, 1,4 g Kaliumhydrat und 12 g Methylalkohol im Rohr 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Kleine, fast farblose Platten aus A. — *1-Chlor-3¹-brom-2-methoxynaphtalin*, $C_{10}H_5ClBrOCH_3$, entsteht analog. Dünne, farblose Platten aus A., die undurchsichtig werden, F. 92,5°. — *1-Brom-2-äthoxynaphtalin*, $C_{10}H_6BrOC_2H_5$. Durch Zufügen von 1 Mol. Brom zu β-Äthoxynaphtalin in Eg.-Lsg. Farblose Platten aus PAe. — *3¹-Brom-2-äthoxynaphtalin*, $C_{10}H_6BrOC_2H_5$. Man erhitzt 5 g Bromnaphtol, 5 g A. und 2,0 g Schwefels. 6 Stdn. auf 100°. Farblose Platten aus A. — *Di-3¹-brom-2-naphtyläther*, $(C_{10}H_6Br)_2O$, entsteht, wenn man das Bromnaphtol mit 20°/₀iger Schwefels. 5 Stdn. lang kocht. Farblose Platten aus Eg., F. 170—171°. — *1-Chlor-2-äthoxynaphtalin*, $C_{10}H_6ClOC_2H_5$.

2 g Chlornaphtol, 1,3 g Bromäthyl, 1 g Kaliumhydrat und 12 g A. werden 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Farblose Plättchen, ll. in Bzl., sll. in Chlf. — *1,3¹-Dibrom-2-äthoxynaphtalin*, $C_{10}H_5Br_2OC_2H_5$. Bei Zugabe von 2 Mol. Brom zu Äthoxynaphtalin in Eg.-Lsg. und Erhitzen auf 100°. Glänzende Nadeln aus PAe. — *1-Chlor-3¹-brom-2-äthoxynaphtalin*, $C_{10}H_5ClBrOC_2H_5$. Chlorbromnaphtol, Natriumhydrat, Bromäthyl und A. werden 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Farblose, glänzende, längliche Platten, sll. in Bzl., Chlf., Ä. — *3¹-Brom-2-propoxynaphtalin*, $C_{10}H_6BrOC_3H_7$. Durch Kochen von Bromnaphtol mit Propylalkohol und Schwefels. (6 Stdn.). Dünne, durchsichtige Platten aus A., die Krystallalkohol enthalten u. an der Luft allmählich verwittern. — *1-Brom-2-propoxynaphtalin*, $C_{10}H_6BrOC_3H_7$. Durch Zugabe von 1 Mol. Brom in Eg. zu einer ebensolchen Lsg. von Propoxynaphtalin. Farblose, prismatische Krystalle aus A. — *1,3¹-Dibrom-2-propoxynaphtalin*, $C_{10}H_5Br_2OC_3H_7$. Entsteht in gleicher Weise mit 2 Mol. Brom. Hellgelbe Prismen aus A., F. 78°. — *1-Chlor-3¹-brom-2-propoxynaphtalin*, $C_{10}H_5ClBrOC_3H_7$. Aus Chlorbromnaphtol mit Propylbromid und Kali. Grofse, dünne Platten aus A.

Vf. macht darauf aufmerksam, dafs der Einflufs der Radikale im Kern auf die Esterifikation und andererseits der Esterifikation auf die Substitution im Kern reziprok sind. (J. Chem. Soc. London **77**. 33—45. Januar. City and Guilds of London Institute. Central Technical College.) POSNER.

W. Hentschel, *Über das Verhalten des Indigotins in der Kalischmelze.* (XXXIV. Mitteilung aus dem org. Lab. der Techn. Hochschule Dresden.) Vf. giebt eine Zusammenstellung der Prodd., die verschiedene Forscher bei der Kalischmelze des *Indigos* bekommen haben. Durch Kochen mit Kalilauge (D. 1,45) kann *Isatins.* u. *Indoxyl* (s. BEILSTEIN, Handb. 3. Aufl. II. 1619) nicht entstehen, da die Kalisalze dieser Verbb. mit einander reagieren unter B. von *Indirubin*. Die ältere Angabe, dafs durch sd. Kalilauge *Indigweifs* entstünde, ist schon durch HEUMANN u. BACHOFEN erledigt; das betr. Prod. ist *Indoxyl* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 225; C. **93**. I. 532). Dagegen erwähnen diese Forscher nicht die *Chrysanils.*, $C_{16}H_{12}N_2O_4$ (?). (LIEBIG, FRITSCH), die nach den Verss. des Vf.'s immer entsteht, wenn Indigo mit Kali auf 200—300° erhitzt wird. Die Rk. ist wahrscheinlich eine Hydrolyse:

$$2C_{16}H_{10}N_2O_2 + 3H_2O = C_{16}H_{12}N_2O_4 + 2C_8H_7NO \text{ (Indoxyl).}$$

Indoxyl ist in Ggw. von Kali bis 300° beständig. Bei längerer Einw. entsteht dann *Anthranils.*, aber weder *Ameisens.* (BÖTTINGER), noch *Glykolsäure*. Natron liefert schon bei 200° nur noch Spuren von Indoxyl, bei 250° ist schon fast alles in *Anthranils.* verwandelt. (J. pr. Chem. [2] **60**. 577—81. 27/12. 1899.) RASSOW.

W. J. Sell und **F. W. Dootson**, *Die Chlorderivate des Pyridins. IV. Teil.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 135.) Das Tetrachlorpyridin vom F. 21—22° scheint in der Kälte weder von wss., noch von alkoh. Ammoniak angegriffen zu werden. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (16%) auf 130—140° (3 Stdn.) wird es dagegen völlig in *Aminotrichlorpyridin*, $C_5HNCl_3NH_2$, übergeführt. Nadeln aus verdünntem A., F. 153—153,5°, l. in h., unl. in k. W. Sublimiert unzers. und ist mit Wasserdampf flüchtig. Giebt mit Quecksilberoxyd ein Additionsprodukt. Lange Nadeln vom F. 213—214°. *Chloroplatinat*, $(C_5HNCl_3NH_2)_2H_2PtCl_6$, dicke, goldgelbe Nadeln, welche von sd. W. zersetzt werden. *4-Aminotetrachlorpyridin*, $C_5H_2N_2Cl_4$, entsteht bei vierstündigem Erhitzen der vorstehenden Verb. mit Phosphorpentachlorid auf 220—230°. Farblose Platten oder Würfel aus A., F. 214—215°. (J. Chem. Soc. London **77**. 1—4. Jan. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) POSNER.

A. R. L. Dohme, *Die Geschichte der Konstitution der Alkaloide.* Nach einigen einleitenden Worten über die Definition des Begriffes „Alkaloid“ giebt Vf. zunächst,

mit der Isolierung des Morphins durch SERTÜRNER beginnend, eine chronologisch geordnete Übersicht über die in den Jahren 1817—35 erfolgten Entdeckungen weiterer Alkaloide. Er bespricht sodann die zur Erklärung der Konstitution der Alkaloide aufgestellten Hypothesen, die Konjugationstheorie von BERZELIUS und die Amidotheorie von LIEBIG, u. im Anschlufs hieran die vorbereitenden Arbeiten von A. W. v. HOFMANN, WÜRTZ, GERHARD, ANDERSON und KÖRNER. Weiter schildert Vf. die ersten Abbauverss., das Streben nach der Auffindung des zu Grunde liegenden KW-stoffes, die erfolgreichen Arbeiten von KRAUT und HOFMANN in der Klasse des Pyridins und Piperidins und die damit in Zusammenhang stehenden Anfänge der Alkaloidsynthese. Hieran schliefst sich die Besprechung einer Reihe völlig oder teilweise gelungener Synthesen, so der des Coniins, Atropins, Trigonellins, Narkotins, Papaverins, Cocains, Pilocarpins, Hydrastins, Narceïns, Thebains, Sparteïns, Morphins, Chinins, Strychnins und Colchicins. (Amer. J. Pharm. **72**. 9—25. Januar.)
DÜSTERBEHN.

Wyndham R. Dunstan und **Harold M. Read**, *Beiträge zur Kenntnis der Akonitalkaloide. XV. Teil. Über Japakonitin und die Alkaloide des japanischen Akonits.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 139.) *Japakonitin* ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D$ in Chlf. = +21,12° (t = 15°, c = 1,42), $[\alpha]_D$ in A. = +23,6° (t = 18,5°, c = 0,605). Das Chlorhydrat krystallisiert aus A.-Ä. in hexagonalen Platten vom F. 149—150°, aus W. mit $3H_2O$. Letzteres zeigt $[\alpha]_D$ = —23,8° (in W. t = 17°, c = 3,076). Die Lsg. des Chlorhydrats giebt mit Ammoniumrhodanat einen Nd. von Thiocyanat. Glänzende Nadeln aus verd. A., F. 190—192°. Erhitzt man Japakonitin mit Jodmethyl auf 110°, so entsteht ein Jodmethylat, $C_{34}H_{49}O_{11}N\,CH_3J$. Rosetten von farblosen Nadeln, F. 224—225°. Versetzt man die wss. Lsg. desselben mit verdünnter Kalilauge, so fällt *Methyljapakonitin*, $C_{34}H_{48}O_{11}NCH_3$. Farblose Nadeln aus Chlf., F. 206°. Chloroaurat. Kleine Rosetten aus A.-Ä., F. 223 bis 225°. Läfst man Acetylchlorid einige Stunden auf Japakonitin einwirken, so entsteht neben einer kleinen Menge einer Verb. vom F. 184—186°, die nicht näher untersucht wurde, *Triacetyljapakonitin*, $C_{40}H_{55}O_{14}N$. Farblose Rosetten, F. 166°, zwl. in A.

Japbenzakonin hat die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ = +40,16° (in A. t = 18°, c = 2,033), ist also etwa zehnmal so stark aktiv, wie Benzakonin. Das Chlorhydrat enthält 1 Mol. H_2O und hat $[\alpha]_D$ = —19,73° (in W. t = 23°, c = 2,028). Das Aurichlorderivat entsteht (s. kurzes Ref.), wenn eine alkoh. Lsg. von Japbenzakoninchlorhydrat mit einigen Tropfen PAe. eine Woche lang stehen gelassen wird. Farlose Oktaëder aus A.-Ä., F. 178°. Es hat die Zusammensetzung $C_{32}H_{46}O_{10}N\cdot AuCl_3$, das Chloroaurat $C_{32}H_{47}O_{10}N\cdot HAuCl_4$.

Das Drehungsvermögen des *Japakonins* ist $[\alpha]_D$ = +10,88° (in W. t = 19°, c = 1,837), das des *Pyrojapakonitins* $[\alpha]_D$ = —65,89° (t = 20°, c = 2,529). Bromhydrat, F. 208—209° (aus A.-Ä. umkrystallisiert), F. 237—238° (aus W. umkrystallisiert), $[\alpha]_D$ = —102,5° (in W. t = 22°, c = 2,7388). Chloroaurat, F. 160—161° (aus Chlf.), oder 188—189° (aus A.-Ä.). *Pyrojapakonin.* $[\alpha]_D$ = —73,96° (t = 23°, c = 2,9106). (J. Chem. Soc. London **77**. 45—65. Januar. Imperial Institute. Scientific Department.)
POSNER.

Heinrich Rosin, *Einige weitere Bemerkungen über das Eosinmethylenblau.* Die Farbstoffe, welche sich beim Vermischen des Eosins mit Methylenblau behufs Färbung von histologischen Blutpräparaten bilden, sind identisch mit den Farbstoffen, welche bei der Zers. des Methylenblaues allein entstehen. Vf. hat nämlich die beiden Zersetzungsprodd. des Methylenblaues, das Methylenviolett u. Methylenazur, bei der Vereinigung ganz frischer Methylenblaulsgg. mit Eosin nachgewiesen. Dazu kommt noch ein dritter, orangefarbener Körper, aus einem ganz dunkel violetten, fast

schwarzen Körper isoliert. Sämtliche Farbkörper fanden sich sowohl in der Mutterlauge, welche nach Auskrystallisation des Eosinmethylenblaues abfiltriert wurde, als auch in dem krystallinischen Rückstande. Da das Eosinmethylenblau beim Eindampfen seiner alkoh. Lsg. wegen seiner schweren Löslichkeit in A. sich zuerst ausscheidet, so bleiben die anderen Farbstoffe in Lsg. Noch besser eignet sich zur Trennung der letzteren vom Eosinmethylenblau die Lsg. in Chlf., so daſs letzteres auch aus solchen Lösungen durch Konzentrieren dargestellt werden kann. Verschiedenartiger verhalten sich die Farbstoffe dem Ä. gegenüber. Eosinmethylenblau ist in Ä. absolut unl., Methylenviolett ist ziemlich schwer, übrigens mit karmoisinroter Farbe und brauner Fluoreszenz, in Ä. l. Leichter l. mit Himbeerfarbe ist Methylenazur, u. auſserordentlich ll. ist der orangene Farbkörper, den Vf. vorläufig Methylenorange nennt. Die schwärzliche Substanz ist in Ä. ebenfalls unl.

Bei der Isolierung der Farbstoffe ging Vf. so vor, daſs er den ersten krystallinischen Nd. des Eosinmethylenblaues mit destilliertem W. so lange wusch, bis das Waschw. hell rosa ablief, worauf der Nd. zur Extraktion der in ihm enthaltenen Farbkörper am Rückfluſskühler wiederholt mit Chlf. behandelt wurde; die Chloroformauszüge wurden vereinigt u. so weit abdestilliert, bis Eosinmethylenblau auszufallen begann. Nach 24-stündigem Stehen wurden die jetzt reichlicher ausgefällten Krystalle von schon sehr reinem Eosinmethylenblau abfiltriert, das Filtrat wieder konz. und so noch ein zweites Mal behandelt. Die übrigbleibende Mutterlauge wurde zur Abscheidung des Eosinmethylenblaues u. eines Teiles des Methylenvioletts mit dem zweifachen Volum Ä. versetzt, wobei neben Methylenviolett das Methylenazur u. Methylenorange in Lsg. verblieb. Weiterer Ätherzusatz lieſs den violetten Farbkörper schlieſslich ganz vom roten und orangen trennen, so daſs die Lsg. nur die letzteren beiden enthielt. Diese wurden von einander isoliert, indem die Lsg. vollständig verdunstet und der Rückstand mit Ä. aufgenommen wurde. In diesen geht zunächst nur der ungemein ll. orange Körper über, erst später folgt das Methylenazur. Durch Konzentrieren der äth. Lsgg., welche auſser Methylenorange Methylenazur aufgenommen haben, gelingt es, das Azur wieder zum Ausfallen zu bringen, während das Orange in Lsg. bleibt. Der schwärzliche Körper findet sich mit dem violetten zusammen im Nd. und läſst sich aus der Chloroformlsg. dadurch isolieren, daſs er in Ä. absolut unl. ist. Über die Eigenschaften der betreffenden Farbkörper wird Vf noch Mitteilung machen. (Centr.-Bl. f. Physiol. **13**. 561—65. Berlin. Univ.-Poliklinik.)

PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

A. B. Griffiths, *Über das grüne Pigment von Amanita muscaria.* Dasselbe ist eine amorphe, grüne Substanz von der Zus. $C_{29}H_{20}O_{10}$ und wird durch mehrfaches Lösen in Chlf. und Ä. gewonnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 42. [2/1.*].)

HESSE.

P. Bourcet, *Über die Absorption von Jod durch die Pflanzen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 40—41. 5/1. — C. **1900**. I. 44.)

HESSE.

D. N. Prianischnikow, *Die Rückbildung der Eiweiſsstoffe aus deren Zerfallsprodukten.* Vf. giebt zunächst eine Übersicht der einschlägigen Litteratur. Besondere Wichtigkeit miſst er einer im Jahre 1898 erschienenen Arbeit von SALESSKY bei, dessen Beobachtungen an Allium Cepa zuerst strenge Beweise für die Möglichkeit der Eiweiſsbildung aus Kohlehydraten und Amidoverbb. bei höheren Pflanzen ohne Einw. des Lichtes lieferten. Asparagin diente in diesem Falle nicht als Regenerationsmaterial. Vf.'s eigene Verss. wurden während der Jahre 1895—1898 angestellt mit Vicia Faba, Pisum sativum, Phaseolus multiflorus, Lupinus luteus, Cucur-

bita pepo und Allium Cepa. Die am Licht keimenden Pflanzen zerstören das Eiweifs ebenso energisch, wie die im Dunkeln keimenden. Erst später, wenn die Blattoberfläche sich entwickelt, beginnt der Rückbildungsprozefs des Eiweifses; bei einigen Pflanzen beginnt dieses Stadium nach 10 bis 15 Tagen, vom Beginn des Keimens an gerechnet; bei anderen bedeutend später (z. B. bei Vicia Faba). Die Eiweifsregeneration findet entweder gleichzeitig statt, sowohl auf Kosten des Asparagins, wie auch auf Kosten anderer Amidoverbb., oder der Verbrauch des Asparagins bleibt hinter dem Verbrauch von anderen Amidoverbb. zurück. Entgegengesetzte Fälle sind bisher noch nicht beobachtet worden. Die Regeneration des Eiweifses vollzieht sich wahrscheinlich am energischsten in den Blättern. (Landw. Vers.-Stat. **52.** 347 bis 381. Moskau. Landw. Inst.) HAEFCKE.

Armand Gautier, *Über das normale Vorkommen und die Lokalisierung des Arsens in den Organen der Tiere.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23.** 4—9. 5/1. — C. **1900.** I. 210.) HESSE.

Ludwig Hesse, *Die physiologische und therapeutische Bedeutung des Jodipins.* Vf. führt die Litteratur an, welche über die physiologischen u. therapeutischen Eigenschaften des Jodipins vorliegt. Das Jodipin, dargestellt durch die Einw. von Jodmonochlorid auf Sesamöl, welches aufserordentlich leicht verdaut wird u. sich durch Bekömmlichkeit und Geschmacklosigkeit vor anderen Ölen auszeichnet, kommt als sogen. 10%iges, d. h. mit einem Gehalt von 10% Jod, für die innerliche Verwendung in den Handel, und als 25%iges Jodipin für Injektionen. Das 10%ige Präparat gleicht im Aussehen und Geschmack dem Sesamöl und hält sich bei sachgemäfser Aufbewahrung ziemlich lange. Seine D^{20}. beträgt 1,025; es ist unl. in W. und A., l. in Ä., Chlf. und PAe. Das 25%ige Jodipin ist eine ölige, zähe Fl., D. 1,227, von mehr oder minder rötlicher Farbe, welche nicht von einer Zers. herrührt, sondern deren Ursache in dem Sesamöl zu suchen ist. Vf. erwähnt die Unterss. von WINTERNITZ (Ztschr. physiol. Ch. **24.** 425; C. **98.** I. 896) über die Resorption des Jodipins, aus welchen hervorgeht, dafs der Vorzug desselben darin besteht, dafs es zum Teil im Körper zur Ablagerung gelangt, und dafs das Jod aus diesen Depots dann entsprechend der allmählichen Oxydation und der Einw. des alkal. Blutes u. der alkal. Gewebesäfte nach und nach abgespalten wird und seine Wirkung entfaltet. Wie KLINGMÜLLER (Berl. klin. Wchschr. **36.** 25) und LÖWENHEIM nachwiesen, erscheint nach subkutaner Injektion des 25%igen Jodipins Jod sogar noch nach 70 Tagen im Harne; bei dieser Art der Einverleibung wird das Jodipin am ausgiebigsten ausgenutzt. Neben der Ausscheidung des Jods als Jodalkali durch die Nieren erscheint auch eine solche durch die Speicheldrüsen. KLINGMÜLLER hat im Harn nach Jodipinanwendung aufser Jodnatrium die Ggw. organ. Jodverbb. nachgewiesen. — In neuerer Zeit dient das Jodipin zu physiologischen Verss., um die Magenthätigkeit festzustellen (WINKLER und STEIN, Centr.-Bl. f. inn. Med. **20.** 33). (Pharm. Centr.-H. **41.** 1—6. 4/1.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

J. Wheeler, *Die Darstellung des Betulins durch Sublimation.* Betulin hat die Formel $C_{36}H_{60}O_3$, giebt, auf 130° C. erhitzt, ein Anhydrid, ist geschmacklos u. geruchlos, schmilzt langsam bei 257,8° und sublimiert leicht in einem Luftstrom. Es verbindet sich weder mit SS., noch Alkalien, ist unl. in W., wl. in A., ll. in Ä., Terpentinöl und Mandelöl. Es löst sich schnell und ruhig in Vitriolöl, die Lsg. wird auf Wasserzusatz fest und weifs.

Vf. stellt das Betulin dar, indem er die zähe Epidermis von Betula alba in gepulvertem Zustande mit 1—8% Kaliumnitrat mischt, in Tabletten- oder Blockform

preſst und in geschlossenen Kammern unter entsprechender Regulierung des Luftzutritts ohne Flamme verbrennt. Der so erhaltene Betulindampf dient zur Darst. von dünnen Häutchen auf verschiedenen Materialien, wie Verbandzeug, Pflastern etc. auf denen es als Antiseptikum wirkt. (The pharm. Journ. **1899**. 494 durch Pharm. Post **32**. 738—39. 31/12. 1899.) Woy.

A. S. Mitchell, *Citronenextrakt und seine Ersatzmittel.* Nach der Vorschrift der U. S. Pharmakopöe soll der Spiritus limonis mindestens 5% Citronenöl und ausschlieſslich die Farbstoffe der Citronenschale enthalten. Die käuflichen Extrakte haben 14—94% A. und 0—8% Citronenöl. Die alkoholarmen Extrakte verdanken ihr Aroma häufig einem Gehalt von Citral, sogen. l. Citronenöl, Lemongras- oder Citronellaaldehyd und erhalten nicht selten einen Zusatz von Muskatnuſs- oder Capsicumtinktur. Die billigen Extrakte enthalten so wenig Öl, daſs ein Zusatz von W. häufig keine Trübung hervorruft. Eine Wertbestimmung dieser Prodd. läſst sich bei Abwesenheit fremder, optisch aktiver Substanzen am besten durch Bestimmung der Rotation der alkoh. Lsg. oder im anderen Falle durch Bestimmung der Refraktion des durch HCl u. W. abgeschiedenen Öles ausführen. Jedes Prozent Citronenöl ruft im 200 mm-Rohr eine Rechtsdrehung von 3,4° auf der Rohrzuckerskala hervor. Die zur Erzielung des Aromas einer 5%igen Citronenöllsg. nötige Menge von sogen. l. Citronenöl oder käuflichem Citral ist so gering, daſs ihre Rotation etwa 0,1% Citronenöl entspricht. Von Citronellaöl, Lemongrasöl und Citronellaaldehyd werden zu dem gleichen Zweck noch weit geringere Mengen gebraucht. Limonöl und Limonen kommen ihres hohen Preises wegen als Ersatzmittel des Citronenöls kaum in Betracht.
Die Abscheidung des Öles aus der alkoh. Lsg. durch W. und HCl wird zweckmäſsig in der zur Bestimmung des Rahmgehaltes der Milch dienenden Babcock'schen Flasche vorgenommen. Die unter Einhaltung gewisser Bedingungen gewonnene Menge Öl muſs nach Anbringung einer entsprechenden Korrektion mit der durch das Polariskop ermittelten Menge innerhalb 0,2% übereinstimmen. — Der A. wird wie üblich bestimmt. Zum Nachweis von Methylalkohol kann eine frisch bereitete 1%ige Nitroprussidnatriumlsg. benutzt werden, wenn es sich nicht um ganz besonders reine Sorten dieses A. handelt. Künstliche Farbstoffe zeigen entweder einen Farbenumschlag beim Ansäuern mit HCl oder können nach Entfernung des A. durch Ausfärben von Wolle erkannt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1132—37. Dezember 1899.) Düsterbehn.

Edward R. Squibb, *Über Essigsäure als Ersatzmittel für Äthylalkohol bei der Extraktion des wirksamen Prinzips einiger offizinellen Drogen.* Seine Arbeiten über diesen Gegenstand (Amer. J. Pharm. **71**. Nr. 1 u. 7) fortsetzend, hat Vf. sein Verf., die Drogen anstatt mit verd. A. mit verd. Essigs. zu erschöpfen, nunmehr auch bei der Belladonnawurzel auf seine Brauchbarkeit hin untersucht. Seine Verss. ergaben, daſs 10%ig. Essigs. sowohl bei der Ausführung der Alkaloidbestimmung, als auch bei der Darst. der galenischen Belladonnapräparate dem von der U. S. Pharmakopöe vorgeschriebenen alkoh. Menstruum völlig gleichwertig ist. (Amer. J. Pharm. **72**. 1—9. Januar. Brooklyn, New-York.) Düsterbehn.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Antitussin* ist eine Salbe, welche aus 5 Tln. Difluordiphenyl, 10 Tln. Vaseline u. 85 Tln. reinem Wollfett besteht. Das Difluordiphenyl diffundiert ausgezeichnet durch tierische Membrane (Berl. klin. Wchschr. **36**. 50). — *Chielin*, ein Crême in weicher Form (Extract. Bulb. Tulipeae cum Ol. Olivarum), wird gegen Hautleiden aller Art verordnet. — *Nitropropioltabletten*, die zum Nachweis von Zucker statt Fehling'scher Lsg. verwendet werden, bringt die Firma Hub. Andr. Teusch in Köln-Ehrenfeld in den Handel. Eine Tablette, in ca. 10 ccm W. gel. und mit 10 Tropfen eines diabetischen Harnes

mindestens 3—5 Min. lang mäfsig gekocht, giebt eine indigoblaue Färbung. Läfst man die Probe einige Zeit stehen, so setzt sich am Boden des Reagenzglases ein Nd. von Indigo ab. Die Rk. beruht darauf, dafs o-Nitrophenylpropiols. durch Erwärmen mit Traubenzucker bei Ggw. von Soda in Indigo übergeht (Z. Österr. Apoth.-V.). — *Nural.* Unter diesem Namen bringen von jetzt ab KLEWE & Co. in Dresden das von ihnen bisher Nutrol genannte Nähr- und Verdauungsmittel auf den Markt. — *Sudoral*, welches bei Schweifsfüfsen dem Fufsbadewasser zugesetzt werden soll, enthält Benzoë-, Bor- und Weins. in einer Alaunlsg. aufgelöst. Die Fl. reagiert sauer u. zeigt starke Schwefelrk. (Pharm. Centr.-H.). (Pharm. Ztg. 55. 8. 3/1.] PROSK.

Neue Arzneimittel, *Ichthoform*, Von der Ichthyolgesellschaft in Hamburg dargestellt, ist eine Verb. von Formaldehyd u. Ichthyol, ohne Geruch u. Geschmack, unl. in W., ungiftig. Es übertrifft nach Verss. von AUFRECHT das Jodoform und analoge Antiseptika an desinfizierender Kraft u. ist ein energisches Darmantiseptikum. *Splenifferrin*, ein schokoladenbraunes Pulver, ist nach der Mitteilung des Fabrikanten, Apotheker M. CLAASZ in Rathenow, eine chemisch-organisch-animalische Eisenverb., in welcher metallisches Eisen an Rindermilzpulpa chemisch zu 25—30 % gebunden ist. Das ungemein leicht resorbierbare Eisenpräparat wird gegen Chlorose, Anämie, Schwächezustände u. s. w. empfohlen. (Pharm. Ztg. 44. 907. 20/12. 1899.) WOY.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Crurin* ist Chinolinwismutrhodanat u. wird als Wundantiseptikum empfohlen. Seine Zusammensetzung ist $(C_9H_7N \cdot HSCN)_2Bi(SCN)_3$, F. 76°, u. stellt ein grobkörniges Pulver von rotgelber Farbe mit etwas scharfem Geruch vor, ist unl. in A., W. u. Ä. Viel kaltes W. zersetzt die Verb. STEINER verwendet das Präparat bei luetischen und Unterschenkelgeschwüren (Therap. Monatsh. 14. No. 1). — *Guajasanol* nennen die Höchster Farbwerke das salzs. Diäthylglykokollguajakol, Prismen F. 184°, die schwach nach Guajakol riechen, salzigbitter schmecken und in W. ll. sind. Im Organismus spaltet sich Guajakol ab. Das Präparat ist ungiftig, ätzt nicht u. wird leicht resorbiert. (Münch. med. Wchschr. 47. 1.) — *Listulinpräparate* nennt WHEELER Verbandstoffe, Pflaster u. dergl., welche mit einer dünnen Schicht sublimierten Betulins überzogen sind. — *Septicidin* ist ein Serumpräparat gegen Schweinerotlauf, Schweinepest und Geflügelcholera, welches aus dem Blute hochgradig immunisierter Tiere gewonnen wird. (Pharm. Ztg. 45. 27. 10/1.) PROSKAUER.

E. Debuchy, *Antiseptische Gaze.* Zur Imprägnierung von Gaze für die Antisepsis hat LISTER eine 4%ige Carbols. empfohlen; andere Vorschriften wählen zwischen 2,2—15% Phenol. Die Imprägnierungsmittel, welche neben dem Phenol zur Anwendung gebracht werden, sind verschiedener Natur, (Colophonium, Rizinusöl, A., Paraffin, Glycerin, selbst Stearin). Jeder Fabrikant hat eine besondere Herstellungsmethode, so dafs weder der Arzt, noch Pharmazeut wissen kann, welcher Art das von ihm angewandte Präparat ist. Selbst das Gazematerial ist ein sehr verschiedenartiges. Vf. verlangt daher ganz bestimmte Vorschriften für die Wahl des Gazestoffes u. der Imprägnierungsmittel. Die Gaze selbst soll weifs, ohne jede Spur von Appretur und gut gereinigt sein. Vf. führt die Vorschriften zur Darst. der Gazen nach LISTER, HABART, FILLENBAUM, MÜNNICH, BILLROTH, BRUNS, DOUX, die englische, französische Vorschrift u. diejenige von REBER an u. giebt selbst ein Rezept für diesen Zweck: 255 g Phenol, 1500 g 90%igen A., 20 g Glycerin auf 1 kg Gaze. Die Gaze mufs sich geschmeidig erhalten, kühl anfühlen und in hermetisch geschlossenen Büchsen aufbewahrt werden. — In neuerer Zeit wird statt der Carbols. öfter das Jodoform angewandt, so von REBER, GAY, DOUX, GHILLANY, BILLROTH, nach dem holländischen Arzneibuche u. s. f. Alle diese Rezepte benutzen ein Alkoholäthergemisch als Lösungsmittel, eine Subst., welche die Faser befähigt, das Jodoform

zurückzuhalten, u. endlich ein Fett, um das Gewebe geschmeidig zu machen u. die Trockenheit zu vermeiden. Gute Präparate liefert folgende Vorschrift: Auf 2,5 kg Gaze wende man 50 g reines Glycerin, 3 kg 56° Ä. und 233 oder 637 g Jodoform an, je nachdem man eine 10 oder 20%ige Gaze wünscht. Die Anwendung von Ä. allein an Stelle von Ä. u. A. hat den Vorteil, daſs die Austrocknungszeit vermindert wird, und man die Gaze nur sehr kurze Zeit mit der Luft in Berührung zu lassen braucht. (J. Pharm. Chim. [6] **11.** 5—15. 1/1.) PROSKAUER.

Schneider und **Becker**, *Über Zinkoxyd-, Stärke-, Resorcinpaste.* Eine solche Paste hatte sich bei der Aufbewahrung an der Oberfläche dunkelblau gefärbt. Als Ursache der Blaufärbung wurde der Zutritt von ammoniakhaltiger Luft festgestellt. Zum Eintritt der Färbung ist die Anwesenheit von Resorcin u. Zinkoxyd notwendig. Ersetzt man das letztere durch CaO oder MgO, so tritt die Färbung langsamer und weniger intensiv auf, vielfach zeigt sich nur eine grüne oder grünblaue Farbe. Der blaue Farbstoff ist in Ä., Essigäther, Chlf., Fuselöl unl. u. wird durch SS. rot. Zur Reindarst. dieses roten Farbstoffes ist es nötig, die alkal. Fl. vor dem Zusatz der S. durch Chlf. vom Resorcin zu befreien. Vf. vermutet, daſs der blaue Farbstoff mit dem als Indikator verwendeten Lakmoid identisch ist. (Pharm. Centr.-H. **41.** 17—18. 11/1. Hyg. chem. Lab. Dresden-Albertstadt.) PROSKAUER.

O. Hesse, *Über Rhabarber und ihre wirksamen Bestandteile.* Auf die Bemerkungen von TSCHIRCH (S. 214) erwidert Vf., daſs bezüglich der Abstammung des englischen Rhabarbers von Rheum palmatum seinerseits ein Irrtum vorliege. — Die mit Chrysophansäure angestellten Verss. zeigten bei einer Dosis von 0,2 g noch keine abführende Wirkung. Die Hypothese von TSCHIRCH hält Vf. für verfrüht. (Südd. Apoth.-Ztg. **39.** 850—51. 28/12. 1899.) V. SODEN.

L. Spiegel und **Max Naphtali**, *Untersuchungen über Naftalan.* Naftalan ist eine Salbengrundlage, die als Prod. der Mineralölindustrie angeblich aus Rohnaphta armenischer Herkunft durch fraktionierte Dest. gewonnen wird. Von chemischen Unterss. desselben liegt eigentlich nur eine Arbeit von AUFRECHT (Pharm. Ztg. **43.** 588) vor, gegen deren Ergebnisse aber Vff. nicht unerhebliche Abweichungen gefunden haben. Das Naftalan der Naftalangesellschaft in Magdeburg ist eine leicht verreibbare, ziemlich konsistente plastische M., in auffallendem Licht braunschwärzlich mit schwacher, grünlicher Fluoreszenz, in dünner Schicht gelbbraun. Es riecht in der Kälte nur schwach, in der Wärme stärker teerartig, schmilzt scheinbar vollständig bei 100—110° hat bei gewöhnlicher Temperatur D. 0,92—0,94, D^{110}. 0,744 ist in Chlf. bei 20° zu 25% l., wobei aber vorwiegend leichter lösliche Tle. in Lsg. gehen und das Naftalan entmischt wird. Durch mehrfaches Lösen in A. wurde eine Seife isoliert, deren SS. F. 62°, Säurezahl 200,7 und Jodzahl 1,14 hatten, also vermutlich ein Gemisch von Stearins. u. Palmitins. sind. Das Naftalan enthält 0,19% Schwefel, wahrscheinlich in Form von Thiophenkörpern. Naftalan löst sich in Bzl. mit gelber Farbe und starker blauer Fluoreszenz. Wird diese Lsg. mit konz. Schwefels. geschüttelt, so färbt sich die Benzolschicht zunächst bräunlich mit dunkelblauer Fluoreszenz, wird dann fast entfärbt, während die Fluoreszenz bestehen bleibt. Die Schwefelsäureschicht erscheint dunkelweinrot mit gelbgrüner Fluoreszenz, nach Zusatz von Isatin dunkelbraunrot u. bleibt auch bei starker Verdünnung fast undurchsichtig. Das ziemlich ähnlich geartete *Tumenol* giebt, mit Schwefels. geschüttelt, eine dunkelbraune Säureschicht, die in Verdünnung völlig durchsichtig ist.

Bei der Dest. des Naftalans gehen bis 340° 2,58% gelbes, grünlich fluoreszierendes Öl über, von 345—355° 27,9%, von 356—360° 14,1% rotgelbes, blau fluoreszierendes Öl, von 370—380° 21,2% rotes, blau fluoreszierendes Öl. Die weitere Dest. muſste wegen des starken Schäumens abgebrochen werden. Naftalan enthält etwa

1 % W., 0,82 % stark alkal. reagierende Asche. Die Verbrennung des bei 100—110° getrockneten Präparates ergab 85,21—85,98 % C und 11,57—12,08 % H, Halogene u. N sind nicht vorhanden. Das Naftalan enthielt 0,56 % Fettss., es ist frei von Phenolen, es ist im stande, 25,5 % seines Gewichtes an W. aufzunehmen. Jodzahl 12,0, die Verseifungszahl wechselt infolge mechanischer Schwierigkeiten von 3,4—9,5. Naftalan ist nach alledem ein nahezu reines Mineralfett, das durch seine Konsistenz, Emulgierbarkeit, Aufnahmefähigkeit für wss. und alkohol. Lsgg., Unveränderlichkeit, Schutz bei gemengter leicht zersetzlicher Substanzen und durch die Widerstandsfähigkeit gegen Bakterieneinwanderung sich hervorragend zur Salbengrundlage, wie zum Verbandmittel eignet. (Chem.-Ztg. **24**. 2—3. 3/1.) Woy.

Agrikulturchemie.

Walter Maxwell, *Die Thätigkeit der Versuchsstation auf Hawaii.* Vf. giebt einen Bericht über die erste im Jahre 1897 begonnene Versuchsreihe mit *Zuckerrohr*, deren Frucht im April 1899 geerntet wurde. Zur Lösung der Düngungsfrage wurden vergleichende Verss. angestellt, welche gestatteten, die Wirkung jedes einzelnen Pflanzennährstoffes zu beurteilen. Der Gehalt des gewonnenen Fruchtsaftes an Sucrose und Glucose, ferner seine Dichte und Reinheit war auf den ungedüngten Parzellen am gröfsten; die Menge auf den gedüngten aber weitaus gröfser. Im allgemeinen aber waren die Werte im Vergleich zu sonst auf Hawaii niedrig, da die Frucht um vier Monate zu spät reif wurde. An verschiedenen Beispielen wird der beträchtliche Einflufs des vor und des nach der Salpeterdüngung gefallenen Regens auf den Ertrag beleuchtet. Der Wirkungswert der einzelnen Pflanzennährstoffe war sehr verschieden. P_2O_5 lieferte so gut wie gar keine Vermehrung der Zuckerausbeute; Kali sowohl wie Stickstoff ergaben eine Vermehrung um 14 %, welche sich bei gleichzeitiger Anwendung beider (K_2O und N) noch weiter erhöhte. Die ohne Stickstoffdüngung gezogenen Pflanzen zeigten im Gegensatz zu den anderen niedrigen Wuchs und ungesunde gelbliche Farbe. Durch rationellen Bau, Düngung u. Wasserzufuhr wird sich der Ertrag noch wesentlich steigern lassen. Vom Ackerboden wird eine vollständige Analyse mitgeteilt, und aufserdem werden die resorbierbaren Mengen von CaO, K_2O, N u. P_2O_5 festgestellt. Aus dem Gehalt der Schäfte u. der Blätter wird die aus dem Boden, der Luft und dem zugegebenen W. aufgenommene Menge jener Substanzen im einzelnen berechnet. Auf die zweckentsprechende Nutzbarmachung der Abfälle (Blätter, Spreu, Melasse) zur Wiedergewinnung u. Verwertung von CaO, K_2O, N und P_2O_5 wird besonders aufmerksam gemacht. Weitere Verss. über den Einflufs der Bewässerung ergaben, dafs durch eine zweckdienliche Bewässerung die Ausbeute um das Fünfzehnfache steigt gegenüber den unbewässerten Parzellen. Es folgen ausführliche Angaben über die gefallene Regenmenge, die benötigte Wasserzufuhr, Zus. des W., über die Folgen von zu starkem Bewässern, sowie über die Anzahl der auf der Flächeneinheit (acre) abgezogenen Pflanzen. Den Schlufs der Arbeit bilden Betrachtungen über die Methoden der Bodenuntersuchung u. über den durch die Beschaffenheit des Bodens bedingten Gehalt der Düngemittel an CaO, K_2O, N, P_2O_5. (Sep. vom Vf. **1899**. Honolulu.) Haefcke.

Alb. Vesterberg, *Die mechanische Zusammensetzung einiger schwedischer Bodenarten.* Vf. trennte mit Hilfe von gebohrten Sieben je $^1/_2$ kg des „Vollbodens" in groben Gries (10—5 mm), feinen Gries (5—2 mm) und groben Sand (2—1 mm). Der durch das 1 mm-Sieb erhaltene Feinboden wurde nach der Hallenser Methode mittels des einfachen Schlämmcylinders geschlämmt, bis das Schlämmwasser nach 10 Min. Absetzzeit sich klärt. Die Grenze zwischen feinem Sand u. abschlämmbaren Stoffen entsprach einer Fallgeschwindigkeit von 0,33 mm pro Sekunde oder einer Körner-

gröfse von 0,015 mm für Quarzkugeln berechnet. Die abgeschlämmten Teile wurden weiter untersucht auf „thonähnliche Substanzen" (Zeolithen, Aluminium- und Eisenhydroxyd), Kaolin, reinen Staubsand, amorphe Kiesels. und staubfreies Calciumcarbonat. Das Untersuchungsmaterial bilden 15 Lehmböden, 8 Löfsböden von Schweden und 1 von Deutschland, endlich 5 Sandböden. Unter den Lehmböden zeichnete sich ein älterer postglacialer Lehm (Ancyluslehm) aus der Gegend von Upsala durch fast gänzliche Abwesenheit von Sand mit Körnergröfse von mehr wie 0,015 mm aus. Gleichzeitig enthielt derselbe viel „thonähnliche Substanzen" (34,9 %) und Kaolin (18,4 %), mithin zusammen 53,3 % Thonsubstanz. Nach SCHLÖSING's Schlämmmethode zeigte sich ein Sandgehalt von 22,1 %. Der Lehm ist fett und steif. Nach Unterss. von MÜNTHE u. a. ist diese Sandarmut darauf zurückzuführen, dafs der Lehm in der älteren postglacialen Periode von der Ostsee abgelagert wurde, also zu einer Zeit, wo die Ostsee ein mit Süfswasser gefülltes Becken war. Die schwedischen Löfsböden gelten im Gegensatz zu den deutschen für „äufserst mager, undankbar u. schlecht". Vf. führt dies darauf zurück, dafs die deutschen Löfsböden gewöhnlich reich an Humuskörpern u. Sand sind, welche Substanzen den schwedischen Löfsböden fehlen. Die mechanische Zus. beider ist sehr ähnlich. Die nur in geringen Mengen vorhandenen Pflanzennährstoffe sind in den Löfsböden in der Regel der Vegetation leichter zugänglich, als in anderen Bodenarten. Die Löfsböden nähern sich einem Optimum für die Lösungsgeschwindigkeit der Pflanzennährstoffe, welches zwischen Sandböden und Lehmböden liegt. Die untersuchten Sandböden zeigten einen Totalgehalt von Gries und Sand, der ca. 96—99,9 % ausmachte. Der Staubsand ($<$0,015 mm) stieg nur in einem Falle auf ca. 5 %. (Festschrift zum 50-jährigen Bestehen des landw. Inst. zu Ultana **1899**. 207—29. Upsala; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **28**. 722—26. November 1899. [Ref. JOHN SEBELIEN].) HAEFCKE.

H. Immendorff, *Über die Zusammensetzung von Gründüngungsgewächsen, die auf Hochmoorboden und leichtem Sandboden angebaut waren.* A. Der Trockensubstanz- und Stickstoffgehalt verschiedener auf Hochmoorboden in Betracht kommenden Gründüngungspflanzen. Vf. untersuchte gelbe Lupinen, blaue Lupinen, weifse Lupinen, Serradella, Peluschke, Bohnen, Raps und weifsen Senf. Gröfstenteils wurden die Gewächse zur Zeit voller Blüte geschnitten, teilweise jedoch erst am Ende der Blüteperiode. Die Ergebnisse der Unterss. zeigen, dafs die auf Hochmoorboden gewachsenen Gründüngungspflanzen in ihrem Trockensubstanz- u. Stickstoffgehalt kaum von den auf Mineralboden angebauten abweichen.

B. Gelbe Lupinen, Serradella und weifser Senf auf leichtem Sandboden nach verschiedener Kalkung und Impfung des Bodens. Die in den Bereich der Unters. gezogenen Pflanzen wurden auf einem sehr leichten, armen Alluvialsande als Hauptfrucht angebaut. Jede Parzelle war 100 qm grofs. Die Grunddüngung mit Thomasmehl und Kainit war überall die gleiche, nämlich: 100 kg Phosphors. u. 150 kg Kali pro Hektar. Auf dem Versuchsboden bewährten sich als Gründüngungsgewächse am besten Lupinen und Serradella; der weifse Senf dagegen nicht. Die bei den Verss. zugeführte Menge von Kalk, Seeschlick oder Impferde betrug pro Hektar: 2000, 3000 kg Kalk, 20000, 5000 kg Seeschlick, 4000 kg Impferde. Die Wirkung der Kalkung konnte sich beim Senf wegen der aufserordentlichen Armut des Bodens an Humus nur in geringem Mafse äufsern, bei Lupinen u. Serradella bewirkte sie eine beträchtliche Steigerung der Erträge. Diese Mehrerträge sind augenscheinlich durch die Befriedigung des Kalkbedürfnisses der Pflanzen hervorgerufen. Eine Kalkzufuhr von selbst 3000 kg gebranntem Kalk pro Hektar hat auf dem hochgelegenen, trockenen Alluvialsandboden nicht eine Beeinträchtigung des Wachstums, sondern sogar noch eine Steigerung des Ertrages zur Folge gehabt. Die Empfindlichkeit der Lupinen ist demnach nicht unter allen Umständen vorhanden.

Vf. empfiehlt, auf sehr kalkarmem Sandboden nicht allzu ängstlich mit der Kalkung vorzugehen, auch wenn die Kultur desselben auf den Anbau von Gründüngungslupinen basiert werden soll. Seeschlick und Impferde äufserten weder bei Lupinen, noch Serradella eine merkbare Wirkung. Der Boden hatte ausreichende Mengen der zur Symbiose geeigneten Bakterien, so dafs eine Impfung ohne Erfolg bleiben mufste. Der Seeschlick soll in erster Linie nicht zur Bodenimpfung dienen, sondern er soll die physikalischen Eigenschaften des Sandbodens günstig beeinflussen u. demselben direkte Pflanzennährstoffe zuführen.

C. Über die in den oberirdischen Teilen u. Wurzeln von Serradella u. Lupinen enthaltenen Mengen von organischer Substanz u. Stickstoff Die teils in Vegetationsgefäfsen, teils im freien Felde angebauten Pflanzen erhielten eine völlig ausreichende Düngung mit mineralischen Nährstoffen. Die Ernte erfolgte in voller Blüte. Die oberirdische M. aller Pflanzen von geimpftem Boden zeigte völlig normalen Gehalt an N. Dagegen war der Stickstoffgehalt der oberirdischen Substanz der ohne Impfung gebliebenen Serradellapflanzen ein wesentlich geringerer. Analog verhielt sich die Wurzelsubstanz. Das Verhältnis der Wurzelmassen zu den Mengen der oberirdisch erzeugten Pflanzensubstanz stellte sich bei den Gefäfsverss. ganz wesentlich ungünstiger, als bei den im freien Felde gewachsenen. Die blaue Lupine lieferte infolge ihrer kräftigen Pfahlwurzel beträchtlich mehr, aber auch stickstoffärmere organische Substanz wie die Serradella. Bei Annahme, dafs die Serradella in ihrer oberirdischen M. 100 kg N pro Hektar enthält, was auf einem Hochmooracker bei guter Entw. der Pflanze nichts Aufsergewöhnliches ist, würden nach Vf.'s Ermittelungen etwa 15 kg N in den Wurzeln enthalten sein. Ein Lupinenbestand mit 140 kg N in der oberirdischen Pflanzensubstanz würde dem Boden durch seine Wurzelmm. etwa 20 kg N zuführen. (Landw. Jahrbb. **27**. 4. Ergänzungsband 503; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **28**. 726—33. Nov. 1899. [Ref. Immendorff.].)
Haefcke.

J. Nessler, *Welche Wiesen sind aufser mit Thomasmehl oder Superphosphat auch mit Kalisalzen zu düngen?* Vf. stellt als Resultat seiner Verss. folgende Grundsätze für Düngung der Wiesen auf: 1. Horizontal gelegene Wiesen mit kaliarmem, nicht zu flachgründigem Boden und besonders mit starker Grasnarbe von Moosen, Borstgräsern etc. sollen das erste Mal im Spätjahr oder Winter mit 6—8 Ztr. Kainit und 3—4 Ztr. Thomasmehl gedüngt werden, sodann jedes Jahr mit 2—3 Ztr. Thomasmehl und 3—4 Ztr. Kainit. Auf schwerem, lettigem Boden verdient Superphosphat den Vorzug vor Thomasmehl. Statt Kainit verwende man die Hälfte 40%ig. KCl, setze aber die Verss. einige Jahre fort, da das Kali nur langsam in den schweren Boden eindringt. — 2. Liegen die Wiesen an einem Abhange, so soll der obere Teil stärker mit Kalisalzen gedüngt werden, als der untere Teil. Oft genügt eine Düngung mit Kalisalzen auf dem oberen, weil das von oben nach unten sickernde W. genügend davon enthält und den unteren Teilen zuführt. — 3. Kommt das zur Bewässerung der Wiesen dienende W. aus Granit oder Gneis, so ist eine Düngung mit Kalisalzen nicht nötig. Immerhin bleibt zu erwägen, ob nicht eine Nebendüngung von Thomasmehl oder Superphosphat zu empfehlen ist. — 4. Zur Feststellung, ob eine Wiese sich zur Düngung mit Kalisalzen eignet, ist es ganz allgemein zweckmäfsiger, in dem Heu das Kali zu bestimmen, als den Boden und das W. zu untersuchen. Das Gras hierzu ist bei Beginn der Blüte zu schneiden u. sorgfältig zu trocknen. Der Boden und das W. enthalten stets nur sehr kleine Mengen l., bezw. gel. Kali; die Bestimmung desselben ist deshalb weit zeitraubender und weniger sicher, als in den viel leichteren Pflanzenstoffen. (Wochenbl. d. Landw. Ver. im Grofsherzogt. Baden **1899**. 139; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **28**. 737—38. Nov. 1899. [Ref. Wrampelmeyer.].)
Haefcke.

B. Sjollema. *Über den Einfluſs von Chlor- und anderen in den Staſsfurter Rohsalzen vorkommenden Verbindungen auf die Zusammensetzung und den Ertrag von Kartoffeln.* Vf. stellte während der Jahre 1896, 1897 und 1898 in gröſserer Anzahl Feldverss. an, welche zu folgenden Resultaten führten:

1. Chloride setzen den Stärkegehalt der Kartoffeln herab. KCl, NaCl und $MgCl_2$ zeigen diese Wirkung in ungefähr gleich starkem Maſse. Bei einer Frühjahrsdüngung mit KCl (300 kg pro ha) tritt die Wirkung deutlich hervor. (Die Depression betrug ca. 2,5%.) Sehr stark ist die Depression bei Frühjahrsdüngung mit den Quantitäten, welche in ca. 1250 kg Kainit vorkommen. Stärkereichere Sorten werden mehr von dieser Depression betroffen, als die stärkeärmeren. Krautreiche Sorten zeigten sich ebenso sehr empfindlich, wie neue Sorten. Die nachteilige Wirkung der Staſsfurter Rohsalze auf die Kartoffeln ist ausschlieſslich den in den Salzen vorkommenden Chloriden zuzuschreiben.

2. Eine Düngung mit schwefelsaurem Kali, bezw. Patent-Kalimagnesia auf Böden, welche für den Kartoffelbau einer Düngung mit Kali bedürfen, hat auf den Stärkegehalt eher eine günstige, als eine nachteilige Wirkung.

3. Durch Frühjahrsdüngung mit Chloriden steigt der Chlorgehalt der Knollen bedeutend. Ein höherer Chlorgehalt der Knollen geht zusammen mit einem niedrigen Stärkegehalt.

4. Der Kaligehalt der Knollen ist ungefähr der gleiche bei Düngung mit Cl enthaltenden Kalisalzen, wie mit schwefelsaurem Kali (bezw. Patent-Kalimagnesia). Da der Stärkegehalt der mit Chloriden gedüngten Kartoffeln herabgedrückt ist, so ist das Verhältnis von Stärkegehalt zu Kaligehalt bei Kartoffeln, die mit Chloriden gedüngt werden, ungünstig. Auf diese Thatsache ist sehr zu achten bei dem Kartoffelbau auf kaliarmen Böden, besonders wenn eine möglichst groſse Stärkeproduktion bezweckt wird.

5. Die Depression des Stärkegehaltes durch Düngung mit Chloriden ist teilweise eine Folge der höheren Wasseraufnahme der Knollen. Der Kaligehalt der Trockensubstanz der Chlorkartoffeln ist viel höher als derjenige der mit schwefelsaurem Kali gedüngten Kartoffeln. Dieser höhere Gehalt ist gänzlich vorhanden in der Form von KCl. Es darf angenommen werden, daſs die erhöhte Salzaufnahme die Ursache des höheren Wassergehaltes der Knollen ist. Wahrscheinlich wirkt der hohe Gehalt des Saftes an KCl hemmend auf die Stärkebildung und verursacht dadurch den niedrigen Stärkegehalt.

6. Natron wird von den Kartoffelknollen nicht aufgenommen, sogar nicht bei Düngung mit groſsen Quantitäten von Natronverbb.

7. Eine Frühjahrsdüngung mit KCl lieferte Erträge an Knollen, welche wenig niedriger als diejenigen waren, welche bei Düngung mit schwefelsaurem Kalium erhalten wurden. Der Stärkeertrag bei Anwendung von KCl war jedoch bedeutend niedriger. Eine Frühjahrsdüngung mit chlorreichen Kalisalzen gab eine sehr starke Herabsetzung des Ertrages (und eine noch stärkere Herabsetzung des Stärkeertrages); sogar im Vergleich mit denjenigen einer ungedüngten Parzelle auf kaliarmem Boden. Die günstige Wirkung des Kalis wurde bedeutend übertroffen von der nachteiligen Wirkung der Chloride.

8. $MgSO_4$ und Na_2SO_4 übten keine ungünstige Wirkung aus; im Gegenteil deuten die Ergebnisse darauf hin, daſs diese Salze den Ertrag und Stärkegehalt erhöhen; sie verursachen eine Herabsetzung des Kaligehaltes der Knollen. (J. f. Landw. **47**. 305—57 (Mai) Groningen. Reichslandw. Vers.-Stat.) Haefcke.

J. Stoklasa, *Beiträge zur Kenntnis des schädlichen Einflusses des Chilesalpeters auf die Vegetation der Zuckerrübe.* Die Frage der schädlichen Einw. des Chilesalpeters auf die Vegetation der Kulturgewächse wurde von Sjollema (Chem.-Ztg.

20. 1002; C. **97**. I. 197) zuerst in dem Sinne erörtert, daſs das im Salpeter enthaltene Perchlorat die Schuld an den beobachteten Schädigungen trage. Vf. spricht sowohl den Versuchen SJOLLEMA's, als auch denjenigen anderer Forscher, welche die Wahrnehmungen des ersteren nachprüften, das Urteil, daſs Verss., die in Gefäſsen oder auf dem Felde unter Anwendung einer gewissen Menge Perchlorat angestellt werden, nicht hinreichend sind zur vollständigen Klarstellung des Einflusses des Perchlorats auf den Organismus der Pflanze. Vf. suchte zunächst in Wasserkulturen die wichtige und bisher unbekannte spezifische Beziehung der Toxizität des Perchlorats zum Pflanzenorganismus festzustellen und das toxische Äquivalent zu bestimmen, das ist jener geringste Teil des Molekulargewichtes in Grammen des Perchlorats in 100 Tln. wss. Lsg., welcher bereits wahrnehmbare Störungen im Pflanzenorganismus in verschiedenen Stadien der Entwickelung hervorruft. Vf. fand, daſs das Kaliumperchlorat kein so heftiges Gift für die Zuckerrübe ist, wie beispielsweise $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ oder gar As_2O_3. Chilesalpeter, welcher event. bis 2% Perchlorat enthält, übt keine Giftwirkung, weder auf die zarten Keimlinge, noch auf die spätere Vegetation der Zuckerrübe aus, wenn die Konzentration nicht $^1/_{10000}$ des Molekulargewichtes (Gramme) in 100 ccm Lsg. erreicht. Die Zuckerrübe zeichnet sich durch eine bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen die Giftwirkung des Perchlorats aus. Vf. hält eine Düngung von 200—500 kg Chilesalpeter mit einem Perchloratgehalt von bis zu 2% pro 1 Hektar Boden für nicht schädlich für die Entw. der Zuckerrübenvegetation. Für Keimlinge nach fünftägiger Entw. ist das toxische Äquivalent $^1/_{10000}$ Mol.-Gew. (bei dieser Konzentration sterben die Pflänzchen ab), für Pflänzchen von 12-tägiger Entw. $^2/_{10000}$ Mol.-Gew. u. für solche von 30-tägiger Entw. erst $^4/_{10000}$ des Mol.-Gew. des $KClO_4$ (Gramme in 100 ccm Lsg.). Bei Roggen fand der Vf. ein toxisches Äquivalent von $^1/_{10000}$, bei Hafer $^{1,5}/_{10000}$ und bei Gerste u. Weizen $^2/_{10000}$ des Mol.-Gew. des $KClO_4$ (Gramme in 100 ccm Lsg.). Rechnet man in der landwirtschaftlichen Praxis mit 5% W. im Boden von 20 cm Schicht, so kann sich auf 1 Hektar Boden bei Anwendung von 100 kg Chilesalpeter mit 1% Perchlorat eine Konzentration von 0,001% ergeben. Eine solche hat noch keinerlei schädliche Wirkung auf die Entw. des Roggens. Verwendet man aber mehr Chilesalpeter, oder überschreitet die Perchloratmenge 1%, dann treten deutliche Giftwirkungen auf. Bei Anbau von Hafer darf der Chilesalpeter noch 1,5%, bei Weizen- und Gerstenkultur noch 2% Perchlorat enthalten. Natürlich gelten diese Zahlen nur für 100 kg Chilesalpeter pro Hektar. — Der bei vorstehend angestellten Erwägungen angenommene Prozentsatz W. von 5% im Boden kommt jedoch nur in trockenen Sommerperioden vor. Im Frühjahr und Herbst, wo man vorwiegend mit Salpeter düngt, kann man mit mindestens 10% Wassergehalt im Boden rechnen. Vf. verschaffte sich etwa 200 Analysen von Chilesalpetern aus den Jahren 1898 u. 1899. Von diesen enthielten 66% unter 1% $KClO_4$; 20% 1—1,5% $KClO_4$; 10% 1,5—2% $KClO_4$; 3% $KClO_4$; 1% 3—7% $KClO_4$. Vf. hält trotzdem eine Kontrolle des Chilesalpeters auf Perchlorat für unbedingt notwendig. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **24**. 131—46. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerindustrie.) HAEFCKE.

W. Hoffmeister, *Die Phosphate und das Humussäureverfahren*. Vf. stellt die Resultate aus seiner Arbeit in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die Methode, die Humussäure als Lösungsmittel zu verwenden (Landw. Vers.-Stat. **50**. 363; C. **99**. I. 1164), gestattet, Unterschiede in der Bewertung der Phosphorsäure verschiedener Phosphate festzustellen. — 2. Die Phosphorsäure geht in Lsg., indem der Kalk des Phosphates je nachdem, mehr oder weniger, als kohlensaurer oder humussaurer Kalk ausgeschieden wird, u. die erstere sich mit Ammoniak u. Alkalien verbindet. Dieser Vorgang geschieht am leichtesten bei denjenigen Phosphaten, deren Kalk aus der Verb. am leichtesten ausgeschieden wird: Superphosphat, Thomasschlacke (Tetra-

phosphat). — 3. Immer tritt mit der Lsg. der Phosphorsäure auch Kiesels. in Lsg., und zwar im allgemeinen mit der Phosphors. steigend, wenn auch nicht durchaus regelmäßig. — 4. Daraus würde zu schließen sein, daß beide in ihrer Löslichkeit in gewisser Beziehung zu einander stehen, u. die eine die Löslichkeit der anderen fördert. Dafür spricht auch die Erscheinung, daß öfters ein Versagen der Löslichkeit der Phosphorsäure bei solchen Phosphaten eintrat, welche mit gewöhnlichem Sand erhebliche Mengen Phosphorsäure gel., mit erschöpftem aber nur Spuren gaben. Daraus würde nun wieder: 5. der Schluß zu ziehen sein, daß die „lösliche" Kiesels., resp. die löslichen Silikate eine wichtige Rolle nach dieser Richtung spielen, daß auch periodisch ein Boden an ihnen erschöpft sein und eine Wirkung versagen kann (Knochenmehl). — 6. Daß Humussäure, Kieselsäure und Phosphorsäure, resp. die Verbb. derselben mit Ammoniak, Alkalien gemeinschaftlich in Lsg. treten und in einer Form erscheinen, wie sie ja auch bei dem Vorhandensein gleicher Komponenten im Boden auftreten und voraussichtlich auch in die Pflanzen gelangen können. Es sind natürlich neben letzterer Möglichkeit noch andere Kombinationen und Einwirkungen verschiedener Agenzien möglich. Ferner treten dabei, aber nur beiläufig, auch Eisen u. Kalk in Lsg. — 7. Eine neue Untersuchungsmethode der Erden wird voraussichtlich eine Beurteilung derselben bezüglich der Löslichkeitsformen der erwähnten wichtigen Pflanzennährstoffe in Beziehung zu ihrer Aufnahmefähigkeit in die Pflanzen gestatten. Rationell ausgeführte Düngungsverss. in Vegetationsgefäßen sind zur Entscheidung erforderlich. (Landw. Vers.-Stat. 52. 329—45. Insterburg.)

HAEFCKE.

R. Ulbricht, *Vegetationsversuche in Töpfen über die Wirkung der Kalkerde und Magnesia in gebrannten Kalken und Mergeln.* Die durch mehrere Jahre fortgesetzten Verss., über deren Anordnung in der Originalarbeit eingehend berichtet wird, führten zu folgenden Resultaten:

1. Die gelbe Lupine verträgt selbst bei gleichzeitiger reichlicher Kalidüngung auch schwache Winterkalkung nicht. Kalkung mit 500 und 1000 kg Kalkwert als Weißkalk auf den Morgen bewirkt ganz bedeutende Ertragsverminderung.

2. 250 kg Kalkerde und Magnesia (Nachahmung der magnesiareichen Graukalke) gaben bald Mehrerträge, bald gleiche und auch Mindererträge. Dagegen werden durch 500 kg die Beträge stark vermindert, besonders nach Anwendung von 40% MgO neben 60% CaO. Hier kommt neben der ertragsschmälernden Wirkung des Erdalkalis die Giftwirkung der Ätzmagnesia hinzu. Dieselben Gaben gleicher Mischung wirkten ebenso nachteilig bei Gerste, weißsamiger Wicke, Ölrettich, gelber Lupine u. Ölrettich. Vf. empfiehlt, statt reinen Graukalkes gleiche Teile von diesem und von Weißkalk zu verwenden, und zwar nur je $2^1/_2$ bis höchstens $3^3/_4$ Zentner auf 1 Morgen schwach lehmiger Böden. Verss. mit gelber Lupine nach Ölrettich zeigten, daß der nachteilige Einfluß stärkerer Kalkung auf diese Pflanze sich bis in das 2. Jahr erstreckt.

3. Den günstigen Einfluß der Magnesia auf den Körnerertrag konnte Vf. mehrfach konstatieren, desgleichen für das Verhältnis der Körner zur Gesamternte, und zwar ausschließlich bei Lupinen. Für Gerste und andere Versuchspflanzen stehen die diesbezüglichen Resultate noch aus.

4. Der kohlensaure Kalk in Form verschiedener Mergelarten und des Marmormehls von STERZING verminderte in stärkeren Gaben ausnahmslos den Gesamtertrag und das Hülsengewicht der Lupinen. Im Vergleich mit den Erträgen nach der gleichwertigen Kalkmenge in Form von Ätzkalk hat der kohlensaure Kalk den Lupinenertrag weniger nachteilig beeinflußt als der Ätzkalk. Diese mildernde Wirkung des Carbonats tritt umso deutlicher hervor, je stärker die Kalkgaben sind.

5. HEINRICH's Behauptung, daß die verschiedenen Kalk- u. Mergelarten in ihrer Wirkung als gleich anzusehen seien, vorausgesetzt, daß sie eine gleich feine Pulverung

besitzen, hat keine allgemeine Gültigkeit. Sicher nicht für Lupine. Nach HEINRICH besteht hinsichtlich der Wirkung auf die Pflanzen kein Unterschied zwischen den verschiedenen Formen des kohlensauren Kalkes. Vf. fand dagegen fast ausnahmslos höhere Erträge nach den sehr feinpulverigen u. lockeren Wiesenkalken als nach den weit weniger lockeren, körnigpulverigen Kalkmergeln und Muschelmergeln.

6. Mehrerträge an Gesamttrockensubstanz gegen „Ohne CaO und MgO“ wurden im ersten Jahre nach der Düngung mit 250 kg Kalkwert als CaO und MgO und aufserdem bei Lupinen hinter Ölrettich, also im zweiten Jahre nach der Kalkung, bei Anwendung derselben Düngung erzielt.

7. Die dichteren Mergel und das Marmormehl lieferten höhere Pflanzen als die lockeren Wiesenkalke. Das Verhältnis zwischen Höhe der Pflanzen u. Gesamtertrag ist a. nach Kalkung meist, nach Mergelung ausschliefslich eine engere als nach „Ohne CaO und MgO“; b. nach stärkerer Kalkung, Mergelung und Düngung mit Marmormehl meist ein engeres als nach schwächeren Gaben (starke Abweichung nur nach Muschelmergel; c. nach stärkeren Magnesiagaben meist ein engeres als nach im Verhältnis zur Kalkgabe schwächeren Magnesiagaben; d. nach Düngung mit den lockeren Wiesenmergeln ein weiteres als nach Düngung mit den dichteren Mergeln und mit Marmormehl. (Land. Ver.-Stat. **52**. 383—430 [Mai 1899] Dahme. Agrikult. chem. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

J. Behrens, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Tabakspflanze.* XIII. Unterss. über die Färbung des Tabaks. Vf.'s diesbezügliche Unterss. haben zumeist zu Resultaten negativer Natur geführt. Der Sitz der Braunfärbung ist stets das Mesophyll. Im dachreifen Blatt ist das Protoplasma der Mesophyllzellen mit braunem Farbstoff imprägniert. Im frischen Blatt ist die Substanz, welche das Braunwerden durch ihre Oxydation hervorruft, noch nicht vorhanden. Sie entsteht erst im Stoffwechsel des Blattes während der Periode der Dachreife, und zwar erst kurz vor dem natürlichen Tode, wenn die Kohlehydrate gröfstenteils veratmet sind. Die Oxydation des einmal entstandenen Chromogens geht unabhängig von Lebensvorgängen im toten Blatt vor sich, wenn dasselbe nur noch wasserreich genug ist. Licht ist zur Erlangung der Dachreife und Färbung nicht nötig. REINKE hat nachgewiesen, dafs die Chromogene der postmortalen Färbungen vielfach in glucosidischer oder doch in durch SS. abspaltbarer Bindung präexistieren. Vf.'s Erfahrungen beschränken sich auf die beiden Fragen: 1. Sind im Tabak Glucoside vorhanden? — 2. Ist dachreifer Tabak überhaupt fähig, Glucoside zu spalten? Ist in ihm ein emulsinartiges Ferment vorhanden? — Beide Fragen beantworten Vf.'s Verss. bejahend.

XIV. Die Mauche (Mauke) des Tabaks. Die im Produktionsgebiet des Bichlerthaler Tabaks auftretende Krankheit äufsert sich in der Weise, dafs die Blätter schrumpfen und braune und weifse Flecken u. Streifen erhalten, die vielfach miteinander in Verb. treten. Die Pflanzen bleiben klein und kümmerlich. Die Blätter werden blasig, an Kräuselkrankheiten erinnernd, die Rippen oberseits braun. Die Braunfärbung, welche zuerst Teile und Streifen des oberseitigen Parenchyms der Rippe erfafst, setzt sich oft in das Mark der Stengel fort. Vf. wies nach, dafs die Krankeitsursache im Boden der Setzlingsbeete steckt. Wie aber der Boden wirkt, ist noch nicht entschieden. Pathogene Organismen, deren Träger der Boden sein könnte, sind ausgeschlossen. Vf. hält es für wahrscheinlich, dafs die Mauche im Grunde nichts weiter ist, als ein überaus heftiges Auftreten des gewöhnlichen Rostes.

XV. Versuche über Tabakzüchtung. Bezüglich dieser Verss. sei auf die Originalarbeit verwiesen. (Landw. Vers.-Stat. **52**. 431—54. [Januar 1899]. Karlsruhe. Landw.-botan. Vers.-Anstalt.) HAEFCKE.

F. Nobbe u. **L. Hiltner**, *Über die Wirkung der Leguminosenknöllchen in der Wasserkultur.* Vff. zogen Keimpflänzchen von Robinia pseudacacia L. teils in stick-

stoffhaltiger, teils in stickstofffreier Nährlsg. Nach Impfung mit Robiniabakterien traten an den Wurzeln in der stickstofffreien Lsg. zahlreiche große Knöllchen auf. Die in der stickstoffhaltigen Lsg. blieben knöllchenfrei oder zeigten doch nur schwache Anläufe zur Knöllchenbildung. Blieben die gebildeten Knöllchen der ersteren Art im W., so blieben sie relativ klein u. entbehrten fast vollständig des Bakteroidengewebes. Wurden die Knöllchen zum Teil über W. gebracht, so entwickelten sie sich normal und ernährten in bekannter Weise die Pflanzen. Vff. glauben, durch mehrere Versuchsreihen nahezu unwiderleglich den Beweis erbracht zu haben, daſs die Stickstoffassimilation innerhalb der Knöllchen u. nicht in den Blättern stattfindet. Namentlich deutlich geht dies aus einem Vers. hervor, bei welchem bereits kräftig stickstoffsammelnde, über W. befindliche Knöllchen von vorzüglicher Ausbildung und mit normalem Zuwachs fast sofort ihre Thätigkeit einstellten, sobald man sie unter W. brachte. (Landw. Vers.-Stat. **52**. 455—65. Tharand. Kgl. pflanzenphysiol. Vers.-Stat.)

Haefcke.

F. Czapek, *Über Wurzelausscheidungen.* Vf. polemisiert gegen eine Publikation von Rudolf Kohn gleichen Titels (Landw. Vers.-Stat. **52**. 315; C. **99**. II. 720) u. verteidigt gegen diesen Autor seine in einer früheren Arbeit (Jahrb. f. wiss. Bot. **29**. 321 und Ber. Dtsch. botan. Ges. **14**. 29; C. **96**. I. 819) niedergelegten Ansichten. (Landw. Vers.-Stat. **52**. 467—75.) Haefcke.

C. von Seelhorst, *Über den Wasserverbrauch der Haferpflanze bei verschiedenem Wassergehalt u. bei verschiedener Düngung des Bodens.* Vf. zieht aus drei Versuchsreihen, betreffs deren Einzelheiten auf die Originalarbeit verwiesen sei, den Schluſs, daſs der Wasserverbrauch zur Erzielung der Einheit Erntemasse umso geringer ist, je üppiger die Entw. der Pflanzen ist. Ferner, daſs der Wasserverbrauch auch durch die Zus. der Pflanzennahrung beeinfluſst wird, daſs zu starke Düngung mit einzelnen Nährstoffen, welche im Ertrag nicht oder nicht günstig zum Ausdruck kommt, den Wasserverbrauch vermehrt. Daſs auch die Zus. des Bodens von groſsem Einfluſs auf den Wasserverbrauch ist, kann aus den angeführten Zahlen mit Wahrscheinlichkeit geschlossen werden. Da die Entw. der Pflanze, die sonstigen Verhältnisse: Boden, W., Wärme, Licht als gleich gesetzt, von der Menge der verfügbaren Pflanzennahrung abhängt, ist der Wasserverbrauch umgekehrt proportional dieser. Ist ein Nährstoff oder sind mehrere Nährstoffe im Minimum, ist die Gröſse der Entw. der Pflanze durch diese bedingt. Mithin wird der Wasserverbrauch auch durch die im Minimum befindlichen Nährstoffe bedingt sein. Er wird um so gröſser sein, in je geringerer Menge der oder die Pflanzennährstoffe vorhanden sind, und abnehmen, je mehr die fehlenden Pflanzennährstoffe durch die Düngung ersetzt werden. Die praktische Nutzanwendung dieser Resultate besteht erstens darin, daſs man den verfügbaren Wasservorrat des Bodens um so besser ausnutzt, je vollständiger die Düngung ist, vorausgesetzt, daſs der Wassergehalt des Bodens nicht zu gering ist; andererseits darin, daſs jede falsche Düngung, welche die Zus. der Nährstoffe im Boden ungünstig beeinfluſst, auch in Bezug auf den Wasserverbrauch ungünstig wirkt. (J. f. Landw. **47**. 368—78. Göttingen. Landw. Inst. d. Univ.) Haefcke.

C. von Seelhorst und **Panaotovic**, *Einfluſs der Standweite auf die Ausbildung und die chemische Zusammensetzung der Pflanzen.* Aus den vom Vf. angestellten u. mitgeteilten Verss. geht hervor, daſs unter sonst gleichen Verhältnissen die Standweite einen bedeutenden Einfluſs einmal auf die Entw. der Pflanzen überhaupt und dann auf die Zus. der Pflanzensubstanz ausübt. Besonders groſs ist dieser Einfluſs auf den Stickstoffgehalt des Korns. Aber auch der Aschengehalt im ganzen und in den einzelnen Bestandteilen wird meist nicht unwesentlich beeinfluſst. Es ist deshalb wohl anzunehmen, daſs der höhere Wert der Kornernten, welche auf gutem Boden

gewonnen werden, nicht nur durch den gröfseren Reichtum dieser an Pflanzennährstoffen bedingt ist, dafs vielmehr neben diesem die gröfsere Standweite auf solchem Boden nicht unwesentlich zu dieser Qualitätsverbesserung beiträgt. Sowohl bei Sommerweizen wie bei Hafer vermehrte sich bei den Verss. infolge der Verringerung des Standraumes der Strohanteil. (J. f. Landw. **47**. 379—89. Göttingen. Landw. Inst. d. Univ.) HAEFCKE.

Karl Kornauth, *Fütterungsversuche mit einem Hunde bei Verabreichung verschiedener stickstoffhaltiger Materialien.* Das Grundprinzip der Verss. war, einem mit dem Minimum an Futter im Gleichgewicht erhaltenen Hunde gleiche Mengen N in verschiedenen Materialien zuzuführen, um die Vertretungswerte derselben, soweit dies durch den einfachen Fütterungsversuch überhaupt möglich ist, festzustellen. HUNDHAUSEN's *Aleuronat*, ein bei der Weizenstärkefabrikation als Nebenprod. gewonnenes, gelblich-weifses, trockenes Pulver ohne Geruch und Geschmack, besteht nahezu gänzlich aus Pflanzencaseïn. Die Ausnutzung desselben war eine sehr hohe. Des weiteren stellte Vf. aus Lupinen ein trockenes Conglutin von folgender Zus. dar: 16,54 % N; 0,45 % S; 1,14 % Asche. Verabreicht wurde das Material in Form von Cakes mit einem Gehalt von 6,41 % N. Die Ausnützung des Conglutins war dem Aleuronat gegenüber eine geringere. Es folgten sodann Fütterungsverss. mit Caseïn, Leim, Hautpulver und mit LIEBERMANN's „Nucleïn". Die Ersetzung von Fleisch durch Caseïn bewirkte in der Ausnützung keine nennenswerte Änderung. Nur in der Ausnützung des Fettes war bei der Caseïnfütterung eine Depression bemerkbar. Die Fütterung mit Leim, der aus feinster französischer Gelatine hergestellt war, zeigte die hohe eiweifsersparende Eigenschaft desselben. Das aus mit Salzs. gewaschener Blösse hergestellte Hautpulver hatte folgende Zus.: 17,06 % N; 0,18 % Rohfett; 0,40 % Asche; 0,00 % wasserl. Substanzen. Die Verss. ergaben für das in Form von Cakes mit 5,77 % N verabfolgte Material, dafs die Haut in hohem ganz ungeahnten Grade verdaut wird und im stande ist, eiweifsersparend zu wirken. — Endlich wurde ein von LIEBERMANN durch Fällung von Eieralbumin mit Metaphosphorsäure erhaltener nucleïnartiger Körper verfüttert. Die mit dem Material hergestellten Kuchen schmeckten sehr sauer, was auch der Grund sein mag, dafs die Ausnützung der Stickstoffsubstanzen eine relativ geringe war. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **3**. 1—25.) HAEFCKE.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Weinschenk, *Natürliche Färbungen der Mineralien.* Vf. führte Z. anorg. Ch. **19**. 375; C. **96**. II. 750 eine Reihe von Gründen an, welche gegen eine allgemeine Verbreitung organischer Farbstoffe in den Mineralien sprechen. Demgegenüber suchten L. WÖHLER und K. v. KRAATZ-KOSCHLAU (TSCHERMAK's Mitt. **18**. 304 und 447; C. **99**. II. 68) qualitativ und quantitativ die organische Natur der Farbstoffe zu erweisen. Die Methoden dieser Autoren werden nun vom Vf. kritisch beleuchtet. 1. Das Mineral giebt beim Glühen den „Geruch organischer Substanz", riecht „empyreumatisch" oder nach „Phosphorwasserstoff". Diese Eigenschaft haben viele Mineralien ohne besondere Färbung, z. B. farbloser Flufsspat von Stolberg und farblose Bergkrystalle vom St. Gotthard. — 2. Beim schwachen Erhitzen färbt sich das Pulver „unter Kohleausscheidung" grau oder bräunlich. Genau so verhielt sich das Pulver verschiedener farbloser Mineralien, während andererseits sich im tiefblauen Flufsspat von Wölsendorf u. in dem roten des St. Gotthard keine Spur von opaker Substanz erkennen liefs. und der grauliche Ton sich sofort auf Zusatz eines Tropfens W. verliert. — 3. „Mit konz. Schwefels. scheidet sich Kohle ab". Diese Änderung der Färbung tritt auch auf, wenn man pulverisiertes Fensterglas anwendet, und ver-

schwindet stets bei Verdünnung der Säure. U. Mikr. ist keinerlei opake Ausscheidung zu bemerken. — 4. „Das Mineral pyrophosphoresziert". Die zahlreichen neueren Unterss. über Thor-, Uran, Yttriumstrahlen lassen die Pyrophosphoreszenz als weit verbreitete Eigenschaft einer Elementreihe erkennen, in welcher wohl niemand organische Beimengung vermutet. — 5. „Das Mineral entwickelt, im Sauerstoffstrom geglüht, ein wenig W. und CO_2". Dieselben Stoffe erhält man aus farblosem Quarz vom Gotthard, ferner aus Wölsendorfer Flufsspat im Stickstoffstrom. Man erhält sie nicht, wenn man Amethyst so vorsichtig erhitzt, dafs keine Sprünge entstehen. Schliefslich nimmt der entfärbte, ebenerwähnte Flufsspat seine ursprüngliche Farbe und die Pyrophosphoreszenz unter dem Einflufs der Kathodenstrahlen wieder an. — Nach alledem dürften Kraatz-Koschlau u. Wöhler blofs die Ggw. in der Hitze flüchtiger Stoffe als Einschlüsse erwiesen haben, deren organische Natur mindestens recht zweifelhaft bleibt, die aber mit der von ihnen völlig unabhängig auftretenden Mineralfärbung kaum etwas zu thun haben. (Tschermak's Mitt. **19**. 144—47.)

Hazard.

K. Zimányi, *Über einen Axinit von Japan*. Das Material stammt von der Oibira Kupfer Mine, Prov. Bungo. Grofse schwarzbraune, mit meist unvollkommenen Flächen ausgestattete, undurchsichtige, sowie kleine, nelkenbraune, auffallend pleochroitische, oft mit schwarzen Einschlüssen versehene, durchsichtige Krystalle sind auf derbem, dunkelbraunem Axinit aufgewachsen, dessen Zwischenräume mit einem dichten Filz gelber oder dunkelgrüner, an Bergleder erinnernder Haare erfüllt sind. Nach {1$\bar{3}$0} herrscht wesentlich bessere Spaltbarkeit als nach {010}. (Z. Krystall. **32**. 125 bis 127. Budapest.)

Hazard.

F. Zambonini, *Über den Olivin Latiums*. Der Olivin ist, obwohl bis jetzt wenig beobachtet, in den Laven, Aschen und Bachsanden Latiums häufig, gewöhnlich aber in krystallinischen MM. selten in gut mefsbaren Krystallen. Als neu für den Olivin stellte Vf. die Formen {230} und {141} fest. Meist sind die Krystalle tafelförmig, braungelblich oder grünlichgelb und halbdurchsichtig, doch finden sich auch vollkommen durchsichtige, hellgrünliche oder fast farblose. D. 3,41. Mittel aus zwei Analysen:

SiO_2	FeO	Al_2O_3	MgO	NiO	Summe
40,39	8,81	0,35	49,73	0,12	99,40.

(Z. Krystall. **32**. 152—56. Rom.)

Hazard.

F. Zambonini, *Über zwei neue Hydrosilikate*. I. *Müllerit*, ein neues Eisenhydrosilikat von Nontron im Dordogne-Departement (Frankreich). Krusten auf einem Block waren als Nontronit bezeichnet, Vf. konnte aber konstatieren, dafs dieselben einem neuen Mineral angehören. Farbe gelblichgrün. Härte gering talkähnlich. Strich gelblich matt. D. 1,97. Im W. bleibt das Mineral unverändert, vor dem Lötrohre schmilzt es nicht, beim Glühen verliert es W., färbt sich thonähnlich, dann gelblich, später bräunlich und wird schliefslich zu einer etwas glänzenden kastanienbraunen M. In der Boraxperle erhält man Eisenrk., in der Phosphorsalzperle auch das Kieselskelet, mit Salpeter u. Soda auf dem Platinblech, sowie durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat schwache Manganrk. Zum vollständigen Abscheiden der alsdann stark eisenhaltigen Kieselerde gehört mehrmaliges Digerieren mit Salzsäure. Das gesamte Fe ist als Ferrisalz zugegen. Das Mittel aus 3 Analysen ist unter 1 angegeben, danach weicht das Mineral nicht unerheblich vom Nontronit ab, führen die Analysen des letzteren auf die Formel $Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2 + 5H_2O$, so kommt dem Müllerit $Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2 + 2H_2O$ zu, welcher die Zahlen unter 1b entsprechen. Ein Eisensilikat mit 2 W. wurde bereits durch Müller u. Uricoechea von Tischenreut in Bayern beschrieben, dessen Analyse der des eben beschriebenen

sehr nahe kommt. Chemisch steht auch der von WEINSCHENK aus dem Graphitgebiete von Passau (Z. Krystall. **28**. 152) beschriebene und für Nontronit erklärte Stoff dem Müllerit nahe, doch ist der erstere stark hygroskopisch und besitzt ein Molekül SiO_2 weniger.

II. *Melit*, ein neues Aluminiumeisenhydrosilikat aus Thüringen von Schrötterit begleitet. Aggregate unvollkommen entwickelter, zerbrechlicher rauher bläulichbrauner Säulchen, die oft von kleinen, schneeweißen, glasglänzenden Kügelchen bedeckt sind. Die letzteren hatten die Zus. 2, Härte 3,5, stehen hiernach dem Schrötterit von Cherokee (Alabama) nahe und werden als solcher erklärt, so daß Schrötterit ein durch Verlust von Eisensilikat entstandenes Verwitterungsprod. des Melits sein dürfte. Der Melit ist ganz undurchsichtig, sehr zerbrechlich, hat Härte 3 und D. 2,18, ist vor dem Lötrohr unschmelzbar, giebt im Kolben unter Bräunung etwas W., in der Boraxperle die Fe-Rk., in der Phosphorsalzperle auch das Kieselskelet. Von SS. wird er leicht unter Kieselsäureabscheidung zersetzt. Das Eisen ist vollständig als Ferrisalz zugegen. Zus. 3. (Das Material war als Allophan etikettiert.)

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	MgO	CaO	H_2O	Summe
1.	48,82	35,88	4,30	0,63	0,35	—	9,66	99,64
1b.	47,87	42,55	—	—	—	—	9,58	100,00
2.	12,56	0,81	43,77	—	—	0,95	41,56	99,65
3.	14,97	14,90	35,24	—	—	0,78	33,75	99,64

(Z. Krystall. **32**. 157—63. Rom.) HAZARD.

R. Beck, *Neues von den afrikanischen Diamantlagerstätten.* Vf. erklärt die diamantführenden Granatdiopsidknollen, welche BONNEY (Proc. Royal Soc. London **65**. 223—36; C. **99**. II. 591) Eklogite genannt und als echte, vom Kimberlit emporgebrachte Gerölle aufgefaßt hat, für intratellurische, etwa den Olivinknollen des Basaltes entsprechende Konkretionen. Hieraus würde sich ergeben, daß die Diamantausscheidung in großer Tiefe stattgefunden, also mit den Kohlenschmitzen u. bituminösen Schiefern der Karrooformation nichts zu thun hat. (Zeitschrift für praktische Geologie **1899**. 417—19. Freiberg.) HAZARD.

J. Königsberger, *Über die färbende Substanz im Rauchquarz.* Vf. wiederholte die von KRAATZ-KOSCHLAU und WÖHLER'schen Verss. über KW-stoffe im Rauchquarz und Flußspat an den Vorkommnissen des Biotitprotogins und Adulagneiß der Alpen. Ein stark rosa gefärbter Fluorit von der Göscheneralp zeigte beim Erhitzen bis zur völligen Entfärbung keine Kohlenabscheidung. Beim Rauchquarz rührt die durch Übergießen des Pulvers mit Schwefels. erzielte Braunfärbung nur von vermindertem Reflexionsverlust her, denn sie wird auch durch Monobromnaphtalin u. jede andere stark brechende Fl. erhalten. Die Pyrophosphoreszenz, eine durch Erwärmen beschleunigte Phosphoreszenz, wird, wie KLATT und LENARD gezeigt haben (WIEDEMANN's Ann. **38**. 90), durch Zusatz von so geringen Metalloxydmengen hervorgerufen, daß sie mit den chemischen Trennungsmethoden nicht nachweisbar sind, demnach ist nur der analytische Nachweis organischer Substanz beweisend. Die Glühverlustbestimmung des dunklen Rauchquarzes aus dem Biotitprotogin des Nünisstockes ergab wesentlich niedrigere Resultate, als KRAATZ-KOSCHLAU und WÖHLER gefunden haben, und zwar so niedrige, daß es notwendig war, die Fehlergrenzen zu ermitteln. Einschlüsse von W. und CO_2 fehlten, der Nachweis gelang, daß Alkaliverbb. den Glühverlust nicht bewirken. Die Hauptfehlerquelle ist die Adsorption des H_2O-Dampfes an der Oberfläche des Pulvers, von der sich ergab, daß sie sich asymptotisch mit wachsender Zeit einem bestimmten Maximum nähert u. hauptsächlich von der Temperatur und nur in sehr geringem Maße von dem Partialdrucke des Wasserdampfes abhängt. Das Pulver behielt tagelang im Exsikkator die H_2O-Menge, die

es aus der Luft in 5 Min. anzieht. Beim Auffangen des W. in $CaCl_2$ hat man auch nach Erhitzen auf 110° 2—3 mg bei der Wasserbestimmung in Abzug zu bringen, wodurch der Nachweis geringer KW-stoffmengen erheblich erschwert wird. Wurde beim Pulvern die Beimengung von Fe vermieden, so betrug der Glühverlust von 3 g im Höchstfalle 0,5 mg mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,3$ mg. Suchte man nun die Verbrennungsprodd. zu bestimmen, so ergaben sich für 3 g Rauchquarz im Mittel 0,4 mg CO_2 mit einem Fehler von $\pm 0,2$, also 0,01 °/₀ CO_2 und 0 mg H_2O mit einem Fehler von $\pm 0,3$ mg. Das ist der zehnte Teil der von KRAATZ-KOSCHLAU u. WÖHLER gefundenen Zahlen. Es ist demnach anzunehmen, dafs die färbende, sich bei 280° verändernde Substanz nicht flüchtig, demnach kein KW-stoff ist. (TSCHERMAK's Mitt. **19**. 148—54. Freiburg i/B.) HAZARD.

J. H. van't Hoff und **N. Kassatkin**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers.* XVI. *Das Magnesiumkaliumsulfatfünfviertelhydrat.* Zur Beurteilung der Bildungsverhältnisse des Langbeinits [$(SO_4)_3Mg_2K_2$], des Entwässerungsprod. von 2 Magnesium- und 1 Kaliumsulfat [$2MgSO_4 \cdot 7H_2O + K_2SO_4 = (SO_4)_3Mg_2K_2 + 14H_2O$], wurde die stufenweise Entwässerung der Salzmischung verfolgt, und zwar von der Entwässerungsstufe bei 47,2° [$MgSO_4 \cdot 6H_2O + (SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O$] ausgegangen. Hierbei wurde ein dem Magnesiumsulfatfünfviertelhydrat, $(SO_4Mg)_4 \cdot 5H_2O$, zur Seite stehendes Doppelsalz, $(SO_4)_5Mg_4K_2 \cdot 5H_2O$, gefunden. Dasselbe bildete sich, wenn eine Mischung von Magnesiumsulfathexahydrat und Leonit erwärmt wurde, bei 72,5°. Seine Ggw. liefs sich im Dilatometer oder mit dem Thermometer leicht konstatieren. Seine B. beruht auf gegenseitiger Wirkung der verwendeten Salze, denn dieselben, allein erwärmt, liefsen die betreffende Umwandlung nicht erkennen. Waren in der Lsg. auf 1 Kalium- 4 Magnesiumsulfatmoleküle vorhanden, so bildete sich zunächst Leonit, dann der neue Körper in Form wohl ausgebildeter Nadeln, worauf bei langsamem Einengen schliefslich das Ganze unter Aufzehrung des Leonits erstarrte. Die Analysen des möglichst sorgfältig bei 80° von der Mutterlauge befreiten und getrockneten Materiales führten auf die Formel $(SO_4)_5Mg_4K_2 \cdot 5H_2O$. Das Magnesiumsulfatfünfviertelhydrat steht dem neuen Körper zur Seite, wie andere nur um ein Kaliumsulfat differierende, nunmehr bekannte Magnesium- und Kaliummagnesiumsulfate:

$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	und	Schönit:	$MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	„	Leonit:	$MgK_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
$4(MgSO_4) \cdot 5H_2O$	„		$Mg_4K_2(SO_4)_5 \cdot 5H_2O$.

(Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **52**. 951—53.) HAZARD.

H. A. Wilson, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers.* XVII. *Eine Beziehung in der Zusammensetzung der bei 25° an Chlornatrium und Chlorkalium gesättigten Lösungen.* In dem Diagramm für die Löslichkeitsverhältnisse bei Sättigung an Chlorkalium und Ggw. von den Chloriden und Sulfaten von K u. Mg (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1898**. 820) zeigte sich, dafs in der Fläche, welche Sättigung an Chlornatrium u. -kalium darstellt, eine sehr einfache Beziehung die verschiedenen Daten verknüpft. Wird nämlich, wie dort geschehen, die Zus. ausgedrückt in Molekülen Chlornatrium, Chlorkalium, Chlormagnesium u. Magnesiumsulfat auf 1000 Moleküle W., dabei die ersten beiden Salze doppeltmolekular genommen, also allgemein: $1000H_2O$ a. Na_2Cl_2 b. K_2Cl_2 c. $MgCl_2$ d. $MgSO_4$, so ist $b + \frac{c}{5}$ gleich konstant, d. h. jedes eintretende Doppelmolekül Chlorkalium verdrängt $^1/_5$ Mol. Magnesiumchlorid. Hierzu werden folgende Daten gegeben:

Sättigungen an:	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$K_2Cl_2 + \frac{MgCl_2}{5}$
NaCl und KCl	19,5	0	19,5
NaCl, KCl und Glaserit	20	0	20
„ „ und Carnallit.	5,5	70,5	19,6
„ „ Glaserit und Schönit	16	18,5	19,7
„ „ Schönit und Leonit	14,5	25,5	19,6
„ „ Leonit und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ . . .	13	30,5	19,1
„ „ $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 5H_2O$	6,5	63	19,1
„ „ $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ und Carnallit . .	6	68	19,6
„ „ und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$.	7,8	55,8	19
„ „ Schönit und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. . .	9,5	42,5	18
„ „ in 20% $MgCl_2$	9,5	47,5	19

(Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **52**. 954—55.) Hazard.

Analytische Chemie.

Von Grueber, *Über die einheitliche Nomenklatur chemischer Reagenzien.* Bei den Vorschriften für analytische Arbeiten herrscht keine Einheitlichkeit in der Bezeichnung der Reagenzien mit Rücksicht auf ihre Stärke. Vf. schlägt zur Steuerung der sich hieraus ergebenden Mifsstände folgende Tabelle für eine einheitliche Nomenklatur chemischer Reagenzien vor und fordert zu weiteren Vorschlägen auf.

	D.	Gehalt in 100 Tln.
1. Schwefelsäure	1,40	50 Tle. H_2SO_4
2. Konz. Schwefelsäure	1,84	100 Tle. H_2SO_4
3. Salpetersäure	1,20	32 Tle. HNO_3
4. Konz. Salpetersäure	1,52	100 Tle. HNO_3
5. Salzsäure	1,12	24 Tle. HCl
6. Konz. Salzsäure	1,20	39 Tle. HCl
7. Ammoniak	0,96	10 Tle. NH_3
8. Konz. Ammoniak	0,91	25 Tle. NH_3
9. Königswasser	{ 1,12 1,20	3 Tle. HCl 1 Tl. HNO_3.

(Chem.-Ztg. **24**. 1. 3/1.) Woy.

Geo. E. Thomas, *Apparat für die Analyse von Leucht- u. Heizgas.* Der App. besteht im wesentlichen aus einer graduierten Gasbürette u. 4 Absorptionsflaschen von denen die erste Kalilauge, die zweite Bromw. und die dritte P (unter W.) enthält, während die letzte als Sammelgefäfs dient, von wo das von CO_2, den Leuchtgasen u. O befreite Gas wieder in die Bürette zurückgeleitet wird, um dort mit Luft oder Luft und O zusammen zur Explosion gebracht zu werden. Das nach der Explosion zurückbleibende Gasgemisch wird nach der Absorption der gebildeten CO_2 in Flasche 3 vom O befreit. Übrig bleibt der N der Luft u. der des Gases, so dafs eine direkte Bestimmung des letzteren möglich ist. Handelt es sich um die Analyse von Heizgas, so werden die Flaschen 3 u. 4 mit einer Kupferchlorürlsg. zur Absorption des CO gefüllt. Der Vorteil des App. besteht u. a. darin, dafs das einmal in der Bürette befindliche Gas den App. vor vollendeter Analyse nicht wieder verläfst. Bezüglich der Einzelheiten des App. mufs auf die 3 Figg. des Originals verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1108—12. Dezember 1899.) Düsterbehn.

H. A. Weber, *Bemerkungen über die Prüfung der Böden in Bezug auf die Anwendung käuflicher Düngemittel.* Die Landwirte sind selten in der Lage, selbst

durch Verss. festzustellen, welche Düngemittel dem Boden fehlen. Vf. hat daher im Jahre 1885 an der Universität des Staates Ohio eine Versuchsstation für derartige Unterss. eingerichtet. In der vorliegenden Abhandlung giebt er zunächst eine Anleitung, auf welche Weise eine Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Bodens zu nehmen ist, und beschreibt sodann den eigentlichen Gang der Unters. Derartige Unterss. bestehen im wesentlichen darin, daſs aus der Durchschnittsprobe des betreffenden Bodens 5 Miniaturpflanzungen (je 5 kg Erde) hergestellt werden, von denen Pflanzung I mit 1 g Superphosphat, 0,5 g K_2SO_4 u. 0,5 g $NaNO_3$, Pflanzung II mit 1 g Superphosphat und 0,5 g K_2SO_4, Pflanzung III mit 1 g Superphosphat und 0,5 g $NaNO_3$, und Pflanzung IV mit je 0,5 g K_2SO_4 und $NaNO_3$ gedüngt wird, während Pflanzung V keinerlei Dünger erhält. In jede dieser 5 Pflanzungen werden 15 Körner Hafer, Sommerweizen oder eines anderen Getreides gesät. Eine Beobachtung der Pflanzen in den ersten 6 Wochen ihres Wachstums genügt bereits, um festzustellen, in welcher Weise der ermüdete Boden zu düngen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1095—99. Dezember 1899. Lab. für Agrikulturchemie der Univ. des Staates Ohio.)

Düsterbehn.

Henri Imbert und **A. Astruc**, *Über die Acidimetrie*. Die in der früheren Arbeit (S. 283) angegebenen acidimetrischen Unterss. wurden auf eine Reihe anderer Verbb. ausgedehnt, mit welchen folgende Resultate erhalten wurden. *Phenol* verhält sich gegen Helianthin und Phenolphtaleïn neutral, gegen Poirrier-Blau einbasisch. — *Pikrinsäure* verhält sich gegen alle drei Reagenzien wie eine einbasische S. — Die einwertigen *Fettsäuren* (Ameisens., Essigs. etc.) können mittels Helianthin nicht bestimmt werden. Gegen Phenolphtaleïn und Poirrier-Blau verhalten sie sich einbasisch. — Beim Vergleich der Acidimetrie der *Benzoësäure* und der *Pikrinsäure* ergiebt sich, daſs die Pikrins., obwohl sie keine COOH-Gruppe enthält, sich stärker sauer verhält, als die Benzoësäure. Die Neutralisationswärmen dieser SS. sind indessen dieselben, dagegen sind die Bildungswärmen dieser SS. verschieden. Hieraus kann man das verschiedene Verhalten der beiden SS. begreifen. — Die *o-*, *m-* und *p-Brombenzoësäure* verhalten sich gegen Phenolphtaleïn einbasisch. Die o-Brombenzoësäure allein verhält sich gegen Helianthin wie eine S., kann aber nicht mit Helianthin titriert werden. Das Bromatom vermehrt in der o-Stellung also ausgesprochen die Acidität, in m- und p-Stellung dagegen weniger. — Ebenso erhöht die Nitrogruppe in o-Stellung die Acidität der Benzoësäure.

o-Oxybenzoësäure läſst sich mit Helianthin titrieren, die *m-* u. *p-Oxybenzoësäure* dagegen nicht. Gegen Phenolphtaleïn verhalten sich alle drei SS. einbasisch. Gegen Poirrier-Blau verhält sich o-Oxybenzoës. einbasisch, die m-Oxybenzoës. verbraucht mehr als 1 Mol. Alkali, die p-Oxybenzoës. dagegen 2 Mol. Alkali. Man kann also mit Poirrier-Blau die OH-Gruppe in p-Stellung nachweisen. — *Protokatechusäure* verhält sich gegen Phenolphtaleïn einbasisch. Bei Anwendung von Poirrier-Blau sind 2 Mol. Alkali zur Neutralisation nötig. — *Vanillinsäure* verhält sich gegen Poirrier-Blau wie die Protokatechusäure zweibasisch. — *Glykokoll* verhält sich gegen Helianthin u. Phenolphtaleïn neutral gegen Poirrier-Blau sauer. Eine Titrierung mit Poirrier-Blau ist aber nicht möglich. Die Ggw. der NH_2-Gruppe vermindert also die Acidität der COOH-Gruppe. — *o-* und *m-Amidobenzoësäure* verhalten sich gegen Helianthin fast neutral, *p-Amidobenzoësäure* dagegen sauer. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 35—37. [2/1.*].)

Hesse.

F. P. Veitch, *Notiz über die Bestimmung des Stickstoffs in nitrathaltigen Düngemitteln.* (Vgl. hierzu J. Fields: Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1102; C. **97**. I. 304.) Vf. empfiehlt folgende Modifikation der Gunning'schen Methode: Zu dem im Digestionskolben befindlichen Nitrat setzt man 35 bis 40 ccm H_2SO_4, die pro Liter 34 g Salicyls. gel. enthält, hinzu, läſst das Gemisch bis zur Lsg. des Nitrats bei

gewöhnlicher Temperatur stehen, giebt dann 6 bis 7 g fein zerriebenes K_2S hinzu u. erhitzt 15 Min. über niedriger, dann über voller Flamme, bis die M. klar geworden ist. Nach dem Erkalten wird wie üblich destilliert. Die Resultate differieren von den nach der GUNNING-Methode ausgeführten Bestimmungen im Durchschnitt um 0,017 %. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1094—95. Dezbr. 1899.) DÜSTERBEHN.

F. P. Veitch, *Die direkte Bestimmung der wirksamen Phosphorsäure.* Die 1893 von Ross vorgeschlagene Methode zur direkten Bestimmung der zurückgegangenen Phosphors. liefert keine genauen Resultate. Wie Vf. experimentell nachzuweisen vermochte, liegt der Fehler des Ross'schen Verf. darin, dafs es die im Waschwasser des Citratunl. enthaltene Phosphors. nicht berücksichtigt. Vf. hat ferner die amtliche Methode mit der Molybdat- und der Citratmethode verglichen, indem er das die wasserlösl. und citratlösl. Phosphorsäure enthaltende Filtrat zum Teil mit Magnesiamixtur, zum Teil mit Molybdänlsg. fällte. Bei Verwendung der letzteren Lsg. wurde die organische Substanz vorher nicht zerstört, jedoch der Nd. über Nacht stehen gelassen. Die Citratmethode gab hier etwas zu niedrige Resultate, die, wie Vf. anzunehmen geneigt ist, durch einen Überschufs der Citratlsg. verursacht wurden. Die Molybdatmethode dagegen lieferte völlig brauchbare Werte; es scheint daher, dafs die Besorgnis, die Ggw. von organischer Substanz könne die vollständige Fällung des Ammoniumphosphormolybdänniederschlages verhindern, in manchen Fällen übertrieben ist. Ein zweistündiges Stehenlassen dieses Nd. bei 65° dürfte wahrscheinlich genügen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1090—94. Dezember 1899. College Park. Maryland. Lab. of the Maryland Agricult. Coll.) DÜSTERBEHN.

Ch. Marie, *Über die Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 44—45. 5/1. — C. **1900**. I. 62.) HESSE.

Allen P. Ford u. I. M. Bregowsky, *Die Bestimmung des graphitischen Kohlenstoffs in Gufs- und Roheisen.* Vff. haben die Bestimmung des Graphits in folgender Weise durch Benutzung des GOOCH-Tiegels und durch Entfernung des die Filtration erschwerenden Si durch HF vereinfacht. Man l. 1 g Roh- oder Gufseisen in HNO_3 von der D. 1,12, am besten ohne Kochen, fügt zur Fl., entsprechend der Menge des vorhandenen Si, einige Tropfen HF und kocht kurze Zeit. Die saure Lsg. wird alsdann mit dem vier- bis fünffachen Volum W. verd. und durch einen GOOCH-Tiegel filtriert. Man wäscht den im Tiegel befindlichen Graphit mit h., verd. HCl und h. W., trocknet den Tiegel 1 bis 1½ Stde. bei 120°, wägt ihn, verbrennt den Graphit und wägt von neuem. Die Resultate sind genau. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1113—15. Dezember 1899.) DÜSTERBEHN.

William A. Noyes, W. F. Hillebrand und C. B. Dudley, *Bericht der Kommission für Kohlenanalyse.* Probenahme: Der Abschnitt enthält eine genaue Anweisung zur Probeentnahme von Kohlen aus Wagenladungen und Gruben. Ganz besondere Beachtung wird in der Anweisung der Erhaltung des Feuchtigkeitsgehaltes geschenkt. — Feuchtigkeit: 1 g Kohle wird in einem offenen Porzellan- oder Platintiegel 1 Stunde lang bei 104—107°, am besten in einem Toluolbad (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2999) getrocknet. Da der Feuchtigkeitsgrad der grobgepulverten Kohle gewöhnlich ein gröfserer als der der feingepulverten ist, so müssen die Werte, zu deren Bestimmung feingepulverte Kohle verwendet wurde, entsprechend korrigiert werden. Flüchtige, brennbare Subtanz: 1 g nicht getrockneter Kohle wird in einem 20—30 g schweren Platintiegel mit gut schliefsendem Deckel über der vollen Flamme eines Bunsenbrenners 7 Minuten lang erhitzt. Der Boden des Tiegels soll 6—8 cm über der Brenneröffnung sich befinden und die frei brennende Flamme etwa 20 cm hoch sein. Der Gewichtsverlust minus Feuchtigkeit ist der gesuchte Wert. — Asche: Die zur Bestimmung der Feuchtigkeit benutzte Kohle wird

im offnen, geneigten Porzellantiegel über einer sehr niedrigen Flamme verascht. Ist der S in der Kohle in Form von Pyrit vorhanden, so wird diese Verb. bei der Veraschung fast völlig in Fe_2O_3 verwandelt; demnach fällt das Gewicht der Asche um $^5/_8$ des Gew. des S zu niedrig aus. Eine Korrektion soll jedoch nach dem Vorschlag der Kommission nur bei der Bestimmung des Heizwertes angebracht werden.

Fixer Kohlenstoff: Gefunden durch Substraktion der Aschenzahl von der Kokszahl, wie sie bei der Bestimmung der flüchtigen, brennbaren Substanz erhalten wird. Der S wird bei dieser Berechnung nicht in Betracht gezogen. — Schwefel: Die Bestimmung wird nach der Eschka'schen Methode (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 630; C. **98**. II. 676) ausgeführt. Man erhitze die Platinschale zu Beginn sehr vorsichtig; als Heizquelle darf nie eine Gasflamme benutzt werden. Wenn die Kohle viel Pyrit oder $CaSO_4$ enthält, so soll das auf dem Filter zurückbleibende MgO in HCl gel. und die Lsg. auf H_2SO_4 geprüft werden. Will man die Bestimmung im Muffelofen vornehmen, so kann die Atkinson'sche Methode Anwendung finden. — Schlufsanalyse: Die Bestimmung des C, H und N erfolgt in üblicher Weise. Die Bestimmung des O bietet die meisten Schwierigkeiten. Wenn der gesamte S als Pyrit vorhanden ist, und letzterer bei der Einäscherung völlig in Fe_2O_3 übergeht, so ergiebt sich die Menge des O durch Subtraktion der Summe von C, H, N, Asche und $^5/_8$ des S von 100. Hieran schliefsen sich die Vereinbarungen über die Bestimmung und Berechnung des Heizwertes. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1116—32. Dezember 1899.) Düsterbehn.

Richard K. Meade und **James C. Attix**, *Über die Bestimmung der flüchtigen brennbaren Substanz in Koks und Anthracitkohle.* Führt man die Bestimmung der flüchtigen brennbaren Substanz in der Weise aus, dafs man die Probe im geschlossenen Tiegel zuerst eine gewisse Zeitlang über der Bunsenflamme u. darauf ebenso lange über dem Gebläse erhitzt, so verflüchtigt sich hierbei nicht nur die flüchtige brennbare Substanz und die Feuchtigkeit, sondern es verbrennt auch zugleich etwas Kohlenstoff. Der durch den letzteren Prozefs entstehende Gewichtsverlust kann unter Umständen, die von der Gröfse des Tiegels, dem mehr oder weniger guten Schliefsen des Deckels, der Entfernung des Tiegels vom Brenner und der Höhe der Flamme abhängen, die Höhe des durch die beiden anderen Prozesse verursachten Gewichtsverlustes erreichen. Vermeiden läfst sich dieser Fehler, wenn man die Probe in einem indifferenten Gas, N oder H, erhitzt. Zu diesem Zweck wägt man 3—4 g pulverisierter Kohle (Koks oder Anthracit) in einem kleinen, dünnen Platinschälchen ab, bringt dieses in den von Shimer (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 557; C. **99**. II. 458) beschriebenen Tiegel und verdrängt aus diesem die Luft durch N oder H. Nach halbstündigem Durchleiten wird der Gasstrom verringert, der Kühler des Deckels in Thätigkeit gesetzt, der Tiegel mit einer kleinen Flamme erhitzt und die Hitze vorsichtig bis zur vollen Bunsenflamme gesteigert. Man ersetzt diese nach einigen Minuten durch eine Gebläseflamme, durch die der Tiegel etwa 10—15 Minuten erhitzt wird. Man läfst letzteren im N-, bezw. H-Strom erkalten und wägt.

Der Vorschlag der Kommission für Kohlenanalyse, 1 g 7 Minuten über einer Bunsenflamme zu erhitzen, ist für Koks und Anthracit nicht geeignet, da hier eine Gebläseflamme zur völligen Austreibung der flüchtigen brennbaren Substanz unentbehrlich ist. — Erhitzt man 3—4 g Koks oder Anthracit im gewöhnlichen Platintiegel über der Bunsen- und Gebläseflamme zusammen 7 Minuten, wägt alsdann u. wiederholt das Erhitzen der gleichen Probe mit denselben Flammen u. während des gleichen Zeitraumes, so erhält man durch den zweiten Gewichtsverlust den annähernden Wert für den beim ersten Erhitzen verbrannten Kohlenstoff. Zieht man daher die durch das zweite Erhitzen erhaltene Zahl von der ersten ab, so stimmt die Differenz ziemich genau mit dem Wert überein, den man durch das Erhitzen der Kohle in einem

indifferenten Gas erhält. Es empfiehlt sich, durch ein Stückchen Asbestpapier einen besseren Verschluſs zwischen Tiegel und Deckel herzustellen. (Journ. Americ. Soc. Chem. **21**. 1137—45. Dezember 1899.) DÜSTERBEHN.

Brieger, *Zur Kenntnis des Wesens der Ehrlich'schen Diazoreaktion.* Vf. versuchte, die der Diazork. zu Grunde liegende Subst. zu isolieren, zu welchem Zwecke Urine von Phthisikern und Typhuskranken mit Bleiacetat gefällt wurden. Der Nd. mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat von der Bleifällung im Vakuum eingedampft, gab einen Sirup, der stark die Diazork. zeigte. Aus demselben wurden durch Ammoniak u. A. die Phosphate entfernt u. das Filtrat eingedampft; der in W. ll. Rückstand in W. aufgenommen, lieferte bei Alkoholzusatz eine leicht zerflieſsliche M. von saurer Rk. u. ausgezeichnetem Vermögen, die Diazork. zu erzeugen. Weiterer Zusatz von Ä. bringt noch mehr von dieser Subst. zur Ausscheidung. Die völlige Reindarst. des Körpers, welcher die Diazork. vermittelt, ist dem Vf. noch nicht gelungen. Die Subst. ist völlig ungiftig. (Mediz. Woche **1900**. 6. 15/1. Inst. für Inf.-Krankheiten.) PROSKAUER.

Casimir Strzyzowski, *Die Halphen'sche Reaktion und ihre Verwertung zur quantitativen Bestimmung von Baumwollsamenöl.* Vf. bestätigt in vollem Umfange die Zuverlässigkeit der HALPHEN'schen Rk. Da die durch Kottonöl hervorgerufene Rotfärbung sich sehr gut hält, so z. B. innerhalb von $3^1/_2$ Wochen beim Aufbewahren im Dunkeln sich nicht änderte, so eignet sie sich zur kolorimetrischen Bestimmung eines Kottonölzusatzes. Man nimmt 2 ccm Fett und je 2 ccm der Reagenzien, erhitzt $^3/_4$ Stdn. im sd. Wasserbade unter dem Abzuge, ersetzt den verflüchtigten CS_2 wieder auf 6 ccm u. vergleicht die entstandene Rotfärbung mit der unter denselben Versuchsbedingungen erhaltenen Färbung bekannter Mischung des jeweiligen Öles mit Kottonöl. Ist aber ein Kottonöl genommen, das auf 200° erhitzt worden war, so nimmt die Färbung ungleich an Intensität ab, u. ist alsdann eine kolorimetrische Bestimmung nicht möglich. Entgegen der Beobachtung von HOLDE und PELGRY (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **6**. 94; C. **99**. I. 1297) hat Vf. mit Kottonöl, das in beliebiger Weise auf 250° erhitzt worden war, wenn auch vermindert, so doch deutlich genug die HALPHEN'sche Rk. erhalten. Diese bleibt aber nach Erhitzen des Öles auf 260° ganz aus.

Der Träger der HALPHEN'schen Rk. wird dem Öl durch Tierkohle, auch nach 10 Stdn. bei 100° nicht entzogen. Behandelt man Kottonöl so lange mit BECCHI's Reagens, bis dieses keine Reduktion mehr zeigt, so giebt das klar filtrierte Öl auch die HALPHEN'sche Rk. nicht mehr. Der Träger beider Rkk. scheint also ein und derselbe Körper zu sein. (Pharm. Post **32**. 736—38. 31/12. 1899. Chem. Lab. für Unters. der Nahrungs- u. Genuſsmittel in Varna.) WOY.

J. Bury, *Fehlerquelle beim Nachweis des Zuckers im Harn mittels Fehling'scher Lösung.* Vf. hat mehrfach Harne angetroffen, welche trotz groſsen Zuckergehaltes keinen roten Nd. beim Kochen mit FEHLING'scher Lsg. geben. Bei eingehender Unters. stellte es sich heraus, daſs die Ggw. von Kreatininbasen im Harn die Ursache dieser auffallenden Erscheinung sind. Diese Basen lassen sich in dem beim Abkühlen der mit FEHLING'scher Lsg. gekochten Lsgg. entstehenden braunen Nd. nachweisen. Zersetzt man andererseits Kreatininchlorzinkat in sd. wss. Lsg. mit Bleioxydhydrat, versetzt die so erhaltene Kreatininlsg. mit Glucose und erhitzt mit FEHLING'scher Lsg., so entsteht kein Nd. Dagegen scheidet sich beim Abkühlen ein brauner Nd. aus. Es ergiebt sich also aus vorst. Unters., daſs die Kreatininbasen sich mit dem bei der Einw. von Glucose auf FEHLING'sche Lsg. entstehenden Kupferoxydul verbinden. Die so entstehende, l. Verb. oxydiert sich an der Luft u. giebt dann einen Nd. von Kupferoxyd oder eine Verb. von Kupferoxyd mit Kreatinin. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 41—44. 5/1.) HESSE.

G. H. A. Clowes und B. Tollens, *Über die quantitative Bestimmung von freiem und als Methylen gebundenem Formaldehyd.* (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 955 bis 958 — C. **99**. II. 1035.) HAEFCKE.

K. Bülow, *Über Oxalsäurebestimmung in sauren Rübenblättern.* Vf. giebt für den vorliegenden Zweck der SCHLÖSING'schen Methode (Extraktion der mit Schwefels. befeuchteten Blätter mit Ä. etc.) den Vorzug. Vf. modifizierte die Methode in folgender Weise: 5 g Rübenblätter wurden in einer Reibschale mit 5 ccm einer 22 %igen Schwefels. versetzt und mit dem Pistill gehörig durchgeknetet. Darauf wurden unter fortgesetztem Verreiben 5—6 g Bimssteinpulver hinzugefügt, bis die vorher teigartige M. krümelig u. völlig trocken wurde. Das Gemisch wurde in ein beiderseitig offenes, unten etwas eingeschnürtes und mit einem Wattebausch verschlossenes, ca. 14,5 cm langes Glasrohr von 2 cm lichter Weite eingefüllt. Reibschale und Pistill wurden mit Bimssteinpulver nachgespült, letzteres in das Rohr gegeben und dieses sodann oben ebenfalls mit einem Wattebausch verschlossen. Alsdann wurde das Glasrohr anstatt der üblichen Papierpatrone in den Extraktionsapparat eingeführt, und der Inhalt mit Ä. ausgelaugt. Die so erhaltene äth. Lsg. wurde mit ca. 50 ccm W. unterschichtet und der Ä. bei niederer Temperatur auf dem Wasser-Trockenschrank verdunstet. Diese sofortige Unterschichtung mit W. ist unbedingt notwendig, da sich sonst bei völligem Verdunsten des Ä. eine infolge der mitextrahierten Harze u. Fette fest an den Wandungen des Kolbens haftende Extraktschicht abscheidet, die sich dann sehr schwer mit W. wieder aufnehmen läfst. Bei sofortiger Hinzufügung von W. scheiden sich die in demselben unl. Körper beim Verdunsten des Ä. von vornherein schön lockig ab. Die erhaltene Lsg. wurde auf dem Wasserbade erhitzt, um die letzten Spuren des Ä. zu verjagen, filtriert u. das Filter möglichst schnell, ohne dafs es erkaltet, mit h. W. ausgewaschen. Die klare, weingelb gefärbte Lsg. wurde mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigs. wieder angesäuert und aus derselben die Oxals. h. mit einer Lsg. von essigs. Kalk gefällt. Da in dem entstehenden Nd. $CaSO_4$ enthalten ist, so mufste der Nd. dreimal mit Salzs. wieder gel. u. mit Ammoniak wieder ausgefällt werden. Die dann erhaltenen Resultate waren befriedigende. Vf. stellte mit Hilfe dieser Methode fest, dafs in den sauren, ungewaschenen Rübenblättern, wie ja auch vorauszusehen war, freie Oxals. nicht vorhanden ist. Es bleibt festzustellen, wie sich die Oxals. beim Waschen der sauren Rübenblätter verhält. (J. f. Landw. **47**. 359—67. Göttingen. Landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

J. J. A. Wys, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Macassaröles.* Das Öl wurde aus der Samen von Schleichera trijuga von Celebes durch Extraktion mit Benzin gewonnen. Die Kerne wogen 60 % vom Gewicht der Samen und enthielten 70,5 % Fett, 3,5 % W. und 12 % Proteïnstoffe. Das Fett schmilzt bei 22°; doch ist ein Teil des Fettes bei dieser Temperatur noch ungeschmolzen. Die HEHNER'sche Zahl ist 91,55, die Verseifungszahl 215,3, die Jodzahl 55,0, die REICHERT-MEISSL'sche Zahl 9, die Säurezahl 19,2, der Gehalt an Unverseifbarem 3,12 %. Von den Fettss. ist F. 52—54°, die Jodzahl 58,9, die Säurezahl 191,2—192. Die flüchtigen SS. sind Essigs. neben wenig Buttersäure. Von den nichtflüchtigen SS. sind 45 % fest. Die flüssigen, nicht flüchtigen SS. haben die Jodzahl 103,2. (Z. physik. Ch. **31**. 255—57. Jubelband. 22/12. 1899.) BODLÄNDER.

H. Bremer, *Prüfung der Margarine und Butter auf Sesamöl.* SOLTSIEN hat in einem Vortrage (Pharm. Ztg. **44**. 100) verschiedene Bemerkungen, u. a. auch zu früheren Veröffentlichungen des Verfassers, gemacht, gegen welche sich letzterer wendet. Er rekapituliert die Entwickelung der BAUDOUIN'schen Rk. und bemerkt, dafs der Einwand von SOLTSIEN gegen die Zuverlässigkeit der Furfurolsalzsäurefärbung schon vor demselben von SCHROTT-FIECHTL erhoben worden ist. Vf. be-

gründet des weiteren seine Priorität bezüglich der Angabe, daſs man höhere Temperaturen bei Ausführung der Rk. vermeiden muſs, und betont, daſs er auch heute noch nich zugebe, daſs Täuschungen durch Furfurol-Salzsäurefärbungen vorkommen können, jedoch vorausgesetzt, daſs, wie Vf. vor 2 Jahren empfohlen hat, durch einen einfachen blinden Versuch festgestellt werde, ob die Reagenzien richtig u. brauchbar sind. Bezüglich des Nachweises von Sesamöl bei Ggw. von Farbstoffen ist vom Vf. ebenfalls schon 1897 empfohlen worden, eine Probe unter gleichen Bedingungen mit Furfurol, u. eine zweite ohne Furfurol zu behandeln u. die Farbenintensität kolorimetrisch zu vergleichen. Nachdem SOXHLET erklärt hat, daſs der Reaktionskörper des Sesamöles durch verd. Salzs. nicht ausgeschüttelt werde, darf auch wohl die amtliche Vorschrift als genügend anerkannt werden. Bei ranzigen Fetten, die übrigens ohnehin als Speisefette zu beanstanden sind, bilden sich durch das Reagens Mischfarben, deren Entstehung Vf. ebenfalls schon vor einiger Zeit beobachtet hat. Altes Sesamöl, welches eine genügende Rk. nicht giebt, darf zur Kennzeichnung der Margarine überhaupt nicht verwendet werden. (Pharm. Ztg. **45**. 7—8. 3/1.) PROSKAUER.

P. Soltsien, *Prüfung der Margarine und Butter auf Sesamöl.* Vf. wendet sich gegen die Ausführungen BREMER's (s. vorstehendes Referat), indem er die Angaben über die Entwickelung der Furfurolrk. chronologisch ordnet. Hauptsächlich wird betont, daſs SCHROTT-FIECHTEL die Färbung von Furfurol u. Salzs. allein lediglich auf irgend welche Verunreinigungen zurückführte, daſs Vf. hingegen erklärte, daſs er die Rk. mit einem reinen Furfurol erhielt und nach Beschaffung anderen reinen Furfurols spektroskopisch nachwies, daſs diese Färbung ein anderes Verhalten zeige, als die Sesamölfärbung. Sowohl KERP, als auch die amtlichen Bekanntmachungen besagen ausdrücklich, daſs nicht jede Rötung als durch Sesamöl hervorgerufen anzusehen ist. (Pharm. Ztg. **55**. 25—26. 10/1.) PROSKAUER.

J. Lewkowitsch, *Der Wert der Acetylzahl in der Fettanalyse.* Die J. Soc. Chem. Ind. **16**. 503; C. **97**. II. 395 veröffentlichte Methode ist in der Zwischenzeit vom Vf., wie anderen Analytikern erprobt worden. Die Acetylierung erfolgt, wie früher beschrieben, durch zweistündiges Kochen von 10 g Fett mit dem gleichen Volum Essigsäureanhydrid. Das Prod. wird dreimal gewaschen, weiteres Waschen führt zu einer geringen Dissociation. Zur Bestimmung dienen alsdann 5 g des acetylierten Prod. Das zur Verwendung kommende dest. W., auch das zur Dest. mit Wasserdämpfen bestimmte, muſs durch Aufkochen direkt vor dem Vers. von CO_2 befreit werden. Zur Erleichterung der Abtrennung der unl. Fettss. der Filtrationsmethode ist die Zugabe eines kleinen Überschusses einer genau gemessenen Minerals. dienlich. Destillations- wie Filtrationsmethode geben übereinstimmende Resultate bei Ggw. nur geringer Mengen flüchtiger Fettsäuren. Bei gröſserer Menge dieser ist die Destillationsmethode vorzuziehen, hierbei 600—700 ccm überzutreiben und von der erhaltenen „scheinbaren" Acetylzahl der Wert der flüchtigen Fettss. abzuziehen, um die „wahre" Acetylzahl zu erhalten. In vielen Fällen werden die flüchtigen Fettss. ihrer geringen Menge wegen zu vernachlässigen sein. Nicht statthaft ist dieses bei Kroton-Palm-Kokosnuſsöl und Butterfett. Bei Kottonöl wechselt ihre Menge.

Wie schon früher ausgeführt wurde, wird die wahre Acetylzahl nicht gegeben durch den Unterschied der Verseifungszahlen des ursprünglichen u. des acetylierten Fettes, wie sich namentlich deutlich am Kastoröl zeigt. Gleichwohl giebt in vielen Fällen die bezeichnete Differenz bis zu einem gewissen Grade einen guten Maſsstab für die zu erwartende Acetylzahl.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Acetylzahl eine Konstante ist, muſs man sich zunächst Klarheit darüber verschaffen, von welchen Körperklassen die Acetylzahl bedingt ist. Es sind dieses hydroxylierte Fettss., wie im Kastoröl, ferner freie AA.,

wie in den Wachsarten, namentlich im Carnaubawachs. In den geblasenen Ölen, die eine hohe Acetylzahl haben, sind es oxydierte Fettsäuren. Bestimmt man aber diese oxydierten Fettss. direkt, nach FAHRION durch ihre Unlöslichkeit in PAe., so bleibt die so ermittelte Menge erheblich hinter der aus der Acetylzahl berechneten Menge zurück. Die durch diesen Überschuſs der Acetylzahl angezeigten Fettss. nennt Vf. „Unbekannte SS.", über welche noch Arbeiten im Gange sind. Ebenso werden Mono- u. Diglyceride eine Acetylzahl liefern, die somit zur Entscheidung der Frage herangezogen werden könnte, ob die Triglyceride mit der Zeit unter der Einw. der Luftfeuchtigkeit eine Hydrolyse erfahren, u. diese mit dem Alter des Fettes fortschreitet. Diesbezügliche Verss. sprechen in der That für die Ggw. niederer Glyceride, doch soll auch hierüber noch weiter gearbeitet werden. Ein Vergleich der Acetylzahlen der Fette und der aus ihnen hergestellten Fettss. lieferte zur Entscheidung dieser Frage kein brauchbares Material. Da die Ranzigkeit vermutlich in gleichzeitiger Spaltung und Oxydation der Triglyceride besteht, so könnte die Acetylzahl auch als ein Maſsstab der Ranzigkeit eines Fettes dienen. Thatsächlich zeigen ranzige Fette eine höhere Acetylzahl, als frische Fette derselben Art, doch liegt hierüber noch zu wenig Material vor. Jedenfalls wird also die Acetylzahl durch eine ganze Reihe sehr verschiedener Substanzgruppen bedingt, kann somit nicht als Konstante gelten. Die Ausführungen des Vf.'s werden durch ein in mehreren Tabellen niedergelegtes, umfangreiches Analysenmaterial erläutert. (The Analyst **24**. 319—28. 2/1. [1 11. 1899.].)
WOY.

Hans Kreis u. **Otto Wolf**, *Über die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Fette.* Die Frage der Verseifungsgeschwindigkeit ist von LÜHRIG (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 769; C. **99**. II. 1029) gelegentlich seiner Unters. über die Verdaulichkeit von Butter und Margarine berührt worden. Hierdurch sehen sich die Vff. veranlaſst, die Ergebnisse ähnlicher Verss. mitzuteilen, welche sie August 1897 bei Prüfung der k. Verseifung nach HENRIQUES erhalten haben. Sie unterbrachen die Verseifung in bestimmten Zeitintervallen und fanden hierbei, wie LÜHRIG, daſs speziell Butter und Margarine einen Unterschied in der Verseifungsgeschwindigkeit nicht zeigten. Die Verseifung von Rindsfett erfolgte am raschesten, während Olivenöl bis zur ersten Stunde langsamer, von da ab aber schneller als Butter verseift wurde. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 914—15. Dez. [Nov.] 1899. Basel.) WOY.

Ernst Schmidt, *Über die quantitative Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Blätter von Datura Stramonium, Hyoscyamus niger und Atropa Beolladonna.* Vf. modifiziert das bekannte KELLER'sche Verf. wie folgt: 10 g fein gepulverter u. über Ätzkalk bis zum konstanten Gewicht getrockneter Blätter werden in einem Arzneiglase mit 90 g Ä. und 30 g Chlf. kräftig geschüttelt, 10 ccm 10%iger NaOH zugegeben, unter häufigem, kräftigem Schütteln 3 Stunden stehen gelassen, dann 10 ccm oder so viel W. zugegeben, daſs sich das Blätterpulver bei tüchtigem Schütteln zusammenballt und nach einer Stunde 60 g (5 g Blättern entsprechend) von der klaren Chlf.-Ä.-Lsg. durch ein gut bedecktes Filter abfiltriert. Hiervon wird zur Entfernung des NH_3 etwa die Hälfte abdestilliert, die tief grüne Lsg. in einen Scheidetrichter gebracht unter dreimaliger Nachspülung mit je 5 ccm Ä. und die vereinigten Fll. mit 10 ccm $^1/_{100}$ n. HCl tüchtig geschüttelt. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von so viel Ä., daſs die Chlf.-Ä.-Lsg. auf der s. Fl. schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 ccm fassende Flasche von weiſsem Glase, schüttelt die Chlf.-Ä.-Lsg. noch dreimal mit je 10 ccm W. aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter und wäscht dieses bis auf etwa 100 ccm aus. Man giebt jetzt so viel Ä. zu, daſs dieser eine 1 ccm hohe Schicht bildet, 5 Tropfen Jodeosinlsg. (1 : 500 in A.) u. so viel $^1/_{100}$ n. KOH, bis die untere wss. Schicht blaſsrosa wird. S. u. Lauge stellt man aufeinander in völlig gleicher Weise

ein. Ebenso prüft man die Brauchbarkeit des Jodeosins als Indikator, indem man 5 Tropfen der alkol. Lsg. 1 : 500 mit 100 ccm W. und einer 1 cm hohen Ä.-Schicht schüttelt. Die wss. Schicht muſs nach Zusatz von einem Tropfen $^1/_{100}$ n. HCl ungefärbt bleiben, nach Zusatz von zwei Tropfen KOH blaſsrosa werden. Vf. erhielt nach dieser Methode in wildgewachsenen Belladonablättern 0,40°/₀, in kultivierten 0,26°/₀ Alkaloid auf Atropin berechnet, in Stramoniumblättern im Mittel vieler Bestimmungen 0,40°/₀ Alkaloid auf Atropin berechnet, in Hyoscyamusblättern ohne Stiele 0,2762—0,2861°/₀, in den Blattstielen 0,363—0,365°/₀ Alkaloid auf Hyoscyamin berechnet. (Apoth.-Ztg. **15**. 13—14. Pharm.-chem. Institut der Univ. Marburg.) Woy.

Parker C. Mac Ilhiney, *Die Bestimmung der Bromabsorption von Ölen.* Zur Bestimmung der *Bromadditions-* und *Substitutionszahl* (Journ. Americ. Chem. Soc. **16**. 275; C. **94**. I. 1101) bedarf es einer längeren Einw. des Br auf die Fette und Harze — Vf. hatte ursprünglich eine 18-stündige Einwirkungsdauer vorgeschrieben — nicht. Die Absorption des Br erfolgt vielmehr augenblicklich, wenn doppelt so viel Br, als die Theorie erfordert, zur Anwendung kommt. Es genügt daher, die Bromlsg. 1—2 Minuten auf das zu untersuchende Fett einwirken zu lassen. Wieweit die Einwirkungsdauer die Bromsubstitutionszahl beeinfluſst, soll noch genau untersucht werden. Eine weitere Modifikation der Methode besteht darin, daſs die Bestimmung der Bromsubstitutionszahl jetzt auf jodometrischem Wege nach dem Verf. von Schweitzer und Lungwitz (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 130; C. **95**. I. 812) ausgeführt wird. Nach Beendigung der Titration des überschüssigen, nicht absorbierten Broms (durch KJ und Thiosulfat) setzt man 5 ccm einer 2°/₀ig. Kaliumjodatlsg. hinzu und titriert das freigemachte Jod von neuem. — Der Wirkungswert der CCl_4-Bromlsg. wird durch einen blinden Vers. ermittelt und auſserdem das CCl_4, die KJ- u. KJO_3-Lsg. auf eventuelle Acidität geprüft. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1084—89. Dezember 1899.) Düsterbehn.

Eduard Spaeth, *Die flüchtigen Säuren im Biere und der Nachweis von Neutralisationsmitteln in demselben.* Vf. ergänzt seine Mitteilungen (Z. Unters. Nahr-Genuſsm. **2**. 715; C. **99**. II. 730) unter Beibringung eines reichlichen Analysenmaterials. Er faſst seine Ausführungen dahin zusammen: — I. Bei dem Sauerwerden von Bieren, und zwar besonders von solchen aus Landbrauereien, die im Winter eingebraut, bis in den Herbst hinein zum Ausschank kommen, ist die Säurezunahme häufig auf eine stark vermehrte Milchsäureb. zurückzuführen, zumal, wenn bei der Herstellung, besonders aber bei der Aufbewahrung der Biere, die so notwendige Reinlichkeit auſser Acht gelassen wird. Derartige Biere lassen dann auch u. Mk. die meist reichliche Anwesenheit von Milchsäurebakterien erkennen. Die Essigsäure ist in vielen dieser sauer gewordenen Biere keineswegs in auffallender Weise vermehrt, ja in manchen derselben nur in einer auch in normalen Bieren vorkommenden Menge zugegen. — II. Die zum qualitativen Nachweis von Neutralisationsmitteln im Biere angegebene und empfohlene Methode der Bestimmung der flüchtigen SS., vermittelt Dest. im Wasserdampfstrom vor und nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure, wobei ein vermehrter Gehalt an flüchtigen SS. — Essigsäure — im zweiten Destillate gegenüber der geringeren Menge im ersten Destillate auf stattgehabte Neutralisation schlieſsen lassen würde, ist nicht zu empfehlen; dieselbe kann vielmehr bei den hier ausschlieſslich in Betracht kommenden Bieren sogar vollkommen im Stiche lassen, da einerseits stets noch vorhandene saure Phosphate und freie Milchs., die, wie die Ergebnisse der Unters. gezeigt haben, häufig in vorherrschender Menge beim Sauerwerden entsteht, die geringen Mengen essigs. Natrons bei der direkten Destillation bereits zersetzen, u. andererseits beim Destillieren nach Säurezusatz das Destillat auch normaler Biere abermals flüchtige SS. enthält. Auſserdem kommen noch die sonstigen Einflüsse bei der Destillation nach der Landmann'schen Methode in Betracht. — III. Für den

qualitativen Nachweis einer stattgehabten Neutralisation giebt die PRIOR'sche Methode oder die Bestimmung der Alkalinität der Asche einen sehr brauchbaren Anhaltspunkt. Normale, selbst stark eingebraute Biere geben eine Asche, für die 0,2—0,3 ccm n. S. zur Sättigung verbraucht werden. Ein höherer Verbrauch an n. S. für die Asche aus 100 ccm Bier läfst auf Zusatz von Neutralisationsmitteln schliefsen. Die quantitative Bestimmung eines derartigen Zusatzes kann nach Vf's. Methode erfolgen. (Z. anal. Ch. 38. 745—69. Dezember. Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genufsmittel in Erlangen.) WOY.

Bibliographie.

Altmann, E., Grundrifs der Chemie für landwirtschaftliche Lehranstalten. 5. Auflage. (2 Teile.) Teil I: Unorganische Chemie. Leipzig 1899. 8. VIII und 132 SS. mit 37 Holzschnitten. Mark 2.

Behrens, H., Mikrochemische Technik. Hamburg 1899. gr. 8. VIII und 68 SS. Mark 2.

Berichte des Verbandes der Laboratoriumsvorstände an Deutschen Hochschulen. (In zwanglosen Heften.) Heft 1 u. 2. Leipzig 1899. gr. 8. Mark 1,60.

Bruijn, B. R. de, Bijdrage tot de kennis der Evenwichten met twee Vloeistofphasen in stelses van een Alkalizout, Water en Alkohol. Leiden 1899. gr. 8. 158 pg.

Cuniasse, L., et Zwilling, R., Modes opératoires des Essais du commerce et de l'industrie. Leçons pratiques d'analyse chimique faites aux laboratoires Bourbouze. Avec préface par C. GIRARD. Paris 1899. 8. 302 pg. av. 48 figures. toile. Mark 5.

Encyclopédie Chimique, publiée sous la direction de FRÉMY. Tome III. Cahier 17: Platine et métaux qui l'accompagnent. Fascicule I: Osmium et Ruthénium par **A. Joly** et **M. Vèzes**. Paris 1899. gr. in-8. av. figures. Mark 8,50.

Gautier, H., et Charpy, G., Leçons de Chimie à l'usage des Elèves de Mathématiques spéciales. 3. édition, entièrement refondue. Paris 1900. gr. in-8. VI et 500 pg. av. 95 figures. Mark 7,50.

Hempel, W., Gasanalytische Methoden. 3. Auflage. Braunschweig 1900. gr. 8. XVI und 440 SS. mit 127 Holzschnitten. Mark 8.

Konowalow, M. J., Über die Allotropien der einfachen Körper oder Elemente. Festrede, gehalten bei der Jahresversammlung des Landwirtschaftlichen Instituts zu Moskau. Moskau 1899. gr. 8. 44 SS. — Russisch. Mark 2.

Lencauchez, A., Etudes sur divers Gaz combustibles utilisés pour divers usages industriels en général et principalement pour la production de la force motrice. Paris 1899. 8. 120 pg. av. planches et figures.

Newth, G. S., Chemical Lecture Experiments. Non-metallic Elements. New edition. London 1899. 8. 352 pg. cloth. Mark 6,50.

Prost, E., Exercises de Chimie analytique appliquée. Paris 1899. 4. 86 pg. — Autographié. Mark 2,80.

Regodt, H., Notions de Chimie applicables aux usages de la vie. 37. édition. Paris 1899. 12. 298 pg. av. 64 figures. Mark 160.

Schmidt, E., Kompendium der praktischen Photographie. 6. Auflage. Wiesbaden 1899. gr. 8. XV und 478 SS. mit Abbildungen. Mark 5.

Walker, J., Introduction to Physical Chemistry. London 1899. 8. 346 pg. cloth. Mark 10,50.

Zune et Bonjean, Traité d'analyse chimique, micrographique et microbiologique des Eaux potables. 2. édition, revue et augmentée, par E. BONJEAN. Paris 1900. gr. in-8. 56 et 380 pg. av. 2 planches coloriées. Mark 8,50.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Farbstoffe. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidobenzylpyridinchlorid.* Das Verf. zur Darst. von Pyridindisazofarbstoffen der allgemeinen Formel:

Amidobenzylpyridinchlorid (dias.) + primäres Amin (dias.) + Azokomponente

besteht darin, das man unter Benutzung des Patentes 95530 (vgl. C. **98**. I. 815) o- oder p-Amidobenzylpyridinchlorid umsetzt mit primären aromatischen Aminen, die entstehenden Amidoazofarben wiederum diazotiert u. mit Azokomponenten verbindet. Als primäre Amine in Mittelstellung werden verwendet:
p-Xylidin, Amidokresoläther, m-Toluidin und
α-Naphtylamin,
als Azokomponente in Endstellung:
m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Resorcin, β-Naphtol, Pyrazolon, Amidonaphtol, Dimethylamidophenol, Chrysoidin.
Die erhaltenen Farbstoffe sind wertvoll als Tanninfarbstoffe u. färben gemischte Gewebe gleichmäßig an. Die bisher bekannten Pyridinfarbstoffe nach Pat. 49008 u. 25144 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. R. 852, bezw. **16**. 2942 u. C. **90**. I. 455) haben zu brauchbaren Resultaten nicht geführt. (Patentbl. **20**. 856. DRP. 105202. 18/2. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.* Das Verf. stellt eine Neuerung des durch Pat. 95530 geschützten Verf. zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen, die ein Mol. einer Amidoammoniumbase nach Pat. 87997 u. 88557 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 749 u. 891 u. C. **96**. II. 1069) als Komponente enthalten, dar. Es besteht darin, daſs man Ammoniumamidoazofarbstoffe diazotiert und unter Benutzung des durch Pat. 99381 (vgl. C. **98**. II. 1231) geschützten Verf. mit Acetessiganilid oder dessen im Phenylkern substituierten Homologen umsetzt. Ausgeführt wurde das Verf., indem man die Ammoniumamidoazofarbstoffe aus diazotiertem *Amidophenyltrimethylammonium* und α-Naphtylamin, p-Xylidin, m-Toluidin, m-Amidokresoläther diazotierte u. mit *Acetessiganilid, Acetessigtoluidid* u. *Acetessigxylidid* umsetzte. Die Farbstoffe besitzen wie die nach dem Hauptpatent die wertvolle Eigenschaft, Baumwolle neben Wolle im sauren Bade gleichmäſsig anzufärben. Die Färbungen sind gelb bis orangerot in Nuancen, welche durch Kombinationen des Hauptpatents u. der älteren Zusatzpatente nicht erreicht werden konnten. (Patentbl. **20**. 857. DRP. 105319. 12/12. 97.; V. Zus.-Pat. zu 95530. 19/3. 96.; vgl. **IV**. Zus.-Pat. 100420 (frühere Zus.-Pat. Nr. 98435. 98585. 98586); C. **99**. I. 656.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe aus p-Nitro-o-phenylendiamin.* An Stelle des im Hauptpatent verwendeten 1.2.4-Dinitranilins wird hier das 1.2.4-p-Nitro-o-phenylendiamin durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien in einen schwarzen Farbstoff übergeführt. Derselbe stellt ein schwarzes Pulver dar, das in W. mit dunkelgrüner Farbe löslich ist und dieselben Eigenschaften zeigt wie der im Hauptpatent beschriebene Farbstoff; auch die Ausfärbungen sind die gleichen, nur sind die Nüancen etwas reiner und kräftiger. (Patentbl. **20**. 881. DRP. 105390. 22/2. 98; Zus.-Pat. zu 102530. 29/8. 97; vgl. C. **99**. I. 1260.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen basischen Safraninazofarbstoffen.* Das Verf., blaue, basische, wasserlösliche Safraninazofarbstoffe darzustellen, besteht darin, daſs man 1 Mol. β-Naphtol auf 2 Mol. eines diazotierten as-Dialkylsafranins einwirken läſst. Angewendet wurden folgende as-Dialkylsafranine:

as-Dimethylphenosafranin,
as-Diäthylphenosafranin,
as-Dimethyltolusafranin,
as-Diäthyltolusafranin,

qualitativen Nachweis einer stattgehabten Neutralisation giebt die PRIOR'sche Methode oder die Bestimmung der Alkalinität der Asche einen sehr brauchbaren Anhaltspunkt. Normale, selbst stark eingebraute Biere geben eine Asche, für die 0,2—0,3 ccm n. S. zur Sättigung verbraucht werden. Ein höherer Verbrauch an n. S. für die Asche aus 100 ccm Bier läfst auf Zusatz von Neutralisationsmitteln schliefsen. Die quantitative Bestimmung eines derartigen Zusatzes kann nach Vf's. Methode erfolgen. (Z. anal. Ch. 38. 745—69. Dezember. Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genufsmittel in Erlangen.) WOY.

Bibliographie.

Altmann, E., Grundrifs der Chemie für landwirtschaftliche Lehranstalten. 5. Auflage. (2 Teile.) Teil I: Unorganische Chemie. Leipzig 1899. 8. VIII und 132 SS. mit 37 Holzschnitten. Mark 2.

Behrens, H., Mikrochemische Technik. Hamburg 1899. gr. 8. VIII und 68 SS. Mark 2.

Berichte des Verbandes der Laboratoriumsvorstände an Deutschen Hochschulen. (In zwanglosen Heften.) Heft 1 u. 2. Leipzig 1899. gr. 8. Mark 1,60.

Bruijn, B. R. de, Bijdrage tot de kennis der Evenwichten met twee Vloeistofphasen in stelses van een Alkalizout, Water en Alkohol. Leiden 1899. gr. 8. 158 pg.

Cuniasse, L., et Zwilling, R., Modes opératoires des Essais du commerce et de l'industrie. Leçons pratiques d'analyse chimique faites aux laboratoires Bourbouze. Avec préface par C. GIRARD. Paris 1899. 8. 302 pg. av. 48 figures. toile. Mark 5.

Encyclopédie Chimique, publiée sous la direction de FRÉMY. Tome III. Cahier 17: Platine et métaux qui l'accompagnent. Fascicule I: Osmium et Ruthénium par **A. Joly** et **M. Vèzes**. Paris 1899. gr. in-8. av. figures. Mark 8,50.

Gautier, H., et Charpy, G., Leçons de Chimie à l'usage des Elèves de Mathématiques spéciales. 3. édition, entièrement refondue. Paris 1900. gr. in-8. VI et 500 pg. av. 95 figures. Mark 7,50.

Hempel, W., Gasanalytische Methoden. 3. Auflage. Braunschweig 1900. gr. 8. XVI und 440 SS. mit 127 Holzschnitten. Mark 8.

Konowalow, M. J., Über die Allotropien der einfachen Körper oder Elemente. Festrede, gehalten bei der Jahresversammlung des Landwirtschaftlichen Instituts zu Moskau. Moskau 1899. gr. 8. 44 SS. — Russisch. Mark 2.

Lencauchez, A., Etudes sur divers Gaz combustibles utilisés pour divers usages industriels en général et principalement pour la production de la force motrice. Paris 1899. 8. 120 pg. av. planches et figures.

Newth, G. S., Chemical Lecture Experiments. Non-metallic Elements. New edition. London 1899. 8. 352 pg. cloth. Mark 6,50.

Prost, E., Exercises de Chimie analytique appliquée. Paris 1899. 4. 86 pg. — Autographié. Mark 2,80.

Regodt, H., Notions de Chimie applicables aux usages de la vie. 37. édition. Paris 1899. 12. 298 pg. av. 64 figures. Mark 160.

Schmidt, E., Kompendium der praktischen Photographie. 6. Auflage. Wiesbaden 1899. gr. 8. XV und 478 SS. mit Abbildungen. Mark 5.

Walker, J., Introduction to Physical Chemistry. London 1899. 8. 346 pg. cloth. Mark 10,50.

Zune et Bonjean, Traité d'analyse chimique, micrographique et microbiologique des Eaux potables. 2. édition, revue et augmentée, par E. BONJEAN. Paris 1900. gr. in-8. 56 et 380 pg. av. 2 planches coloriées. Mark 8,50.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Farbstoffe. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidobenzylpyridinchlorid.* Das Verf. zur Darst. von Pyridindisazofarbstoffen der allgemeinen Formel:

Amidobenzylpyridinchlorid (dias.) + primäres Amin (dias.) + Azokomponente

besteht darin, das man unter Benutzung des Patentes 95530 (vgl. C. **98**. I. 815) o- oder p-Amidobenzylpyridinchlorid umsetzt mit primären aromatischen Aminen, die entstehenden Amidoazofarben wiederum diazotiert u. mit Azokomponenten verbindet. Als primäre Amine in Mittelstellung werden verwendet:

p-Xylidin, Amidokresoläther, m-Toluidin und
α-Naphtylamin,

als Azokomponente in Endstellung:

m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Resorcin, β-Naphtol, Pyrazolon, Amidonaphtol, Dimethylamidophenol, Chrysoidin.

Die erhaltenen Farbstoffe sind wertvoll als Tanninfarbstoffe u. färben gemischte Gewebe gleichmäßig an. Die bisher bekannten Pyridinfarbstoffe nach Pat. 49008 u. 25144 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. R. 852, bezw. **16**. 2942 u. C. **90**. I. 455) haben zu brauchbaren Resultaten nicht geführt. (Patentbl. **20**. 856. DRP. 105202. 18/2. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.* Das Verf. stellt eine Neuerung des durch Pat. 95530 geschützten Verf. zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen, die ein Mol. einer Amidoammoniumbase nach Pat. 87997 u. 88557 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 749 u. 891 u. C. **96**. II. 1069) als Komponente enthalten, dar. Es besteht darin, daß man Ammoniumamidoazofarbstoffe diazotiert und unter Benutzung des durch Pat. 99381 (vgl. C. **98**. II. 1231) geschützten Verf. mit Acetessiganilid oder dessen im Phenylkern substituierten Homologen umsetzt. Ausgeführt wurde das Verf., indem man die Ammoniumamidoazofarbstoffe aus diazotiertem *Amidophenyltrimethylammonium* und α-Naphtylamin, p-Xylidin, m-Toluidin, m-Amidokresoläther diazotierte u. mit *Acetessiganilid, Acetessigtoluidid* u. *Acetessigxylidid* umsetzte. Die Farbstoffe besitzen wie die nach dem Hauptpatent die wertvolle Eigenschaft, Baumwolle neben Wolle im sauren Bade gleichmäßig anzufärben. Die Färbungen sind gelb bis orangerot in Nuancen, welche durch Kombinationen des Hauptpatents u. der älteren Zusatzpatente nicht erreicht werden konnten. (Patentbl. **20**. 857. DRP. 105319. 12/12. 97.; V. Zus.-Pat. zu 95530. 19/3. 96.; vgl. IV. Zus.-Pat. 100420 (frühere Zus.-Pat. Nr. 98435. 98585. 98586); C. **99**. I. 656.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe aus p-Nitro-o-phenylendiamin.* An Stelle des im Hauptpatent verwendeten 1.2.4-Dinitranilins wird hier das 1.2.4-p-Nitro-o-phenylendiamin durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien in einen schwarzen Farbstoff übergeführt. Derselbe stellt ein schwarzes Pulver dar, das in W. mit dunkelgrüner Farbe löslich ist und dieselben Eigenschaften zeigt wie der im Hauptpatent beschriebene Farbstoff; auch die Ausfärbungen sind die gleichen, nur sind die Nüancen etwas reiner und kräftiger. (Patentbl. **20**. 881. DRP. 105390. 22/2. 98; Zus.-Pat. zu 102530. 29/8. 97; vgl. C. **99**. I. 1260.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen basischen Safraninazofarbstoffen.* Das Verf., blaue, basische, wasserlösliche Safraninazofarbstoffe darzustellen, besteht darin, daß man 1 Mol. β-Naphtol auf 2 Mol. eines diazotierten as-Dialkylsafranins einwirken läßt. Angewendet wurden folgende as-Dialkylsafranine:

as-Dimethylphenosafranin,
as-Diäthylphenosafranin,
as-Dimethyltolusafranin,
as-Diäthyltolusafranin,

qualitativen Nachweis einer stattgehabten Neutralisation giebt die PRIOR'sche Methode oder die Bestimmung der Alkalinität der Asche einen sehr brauchbaren Anhaltspunkt. Normale, selbst stark eingebraute Biere geben eine Asche, für die 0,2—0,3 ccm n. S. zur Sättigung verbraucht werden. Ein höherer Verbrauch an n. S. für die Asche aus 100 ccm Bier läfst auf Zusatz von Neutralisationsmitteln schliefsen. Die quantitative Bestimmung eines derartigen Zusatzes kann nach Vf's. Methode erfolgen. (Z. anal. Ch. 38. 745—69. Dezember. Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genufsmittel in Erlangen.) WOY.

Bibliographie.

Altmann, E., Grundrifs der Chemie für landwirtschaftliche Lehranstalten. 5. Auflage. (2 Teile.) Teil I: Unorganische Chemie. Leipzig 1899. 8. VIII und 132 SS. mit 37 Holzschnitten. Mark 2.

Behrens, H., Mikrochemische Technik. Hamburg 1899. gr. 8. VIII und 68 SS. Mark 2.

Berichte des Verbandes der Laboratoriumsvorstände an Deutschen Hochschulen. (In zwanglosen Heften.) Heft 1 u. 2. Leipzig 1899. gr. 8. Mark 1,60.

Bruijn, B. R. de, Bijdrage tot de kennis der Evenwichten met twee Vloeistofphasen in stelses van een Alkalizout, Water en Alkohol. Leiden 1899. gr. 8. 158 pg.

Cuniasse, L., et Zwilling, R., Modes opératoires des Essais du commerce et de l'industrie. Leçons pratiques d'analyse chimique faites aux laboratoires Bourbouze. Avec préface par C. GIRARD. Paris 1899. 8. 302 pg. av. 48 figures. toile. Mark 5.

Encyclopédie Chimique, publiée sous la direction de FRÉMY. Tome III. Cahier 17: Platine et métaux qui l'accompagnent. Fascicule I: Osmium et Ruthénium par **A. Joly** et **M. Vèzes**. Paris 1899. gr. in-8. av. figures. Mark 8,50.

Gautier, H., et Charpy, G., Leçons de Chimie à l'usage des Elèves de Mathématiques spéciales. 3. édition, entièrement refondue. Paris 1900. gr. in-8. VI et 500 pg. av. 95 figures. Mark 7,50.

Hempel, W., Gasanalytische Methoden. 3. Auflage. Braunschweig 1900. gr. 8. XVI und 440 SS. mit 127 Holzschnitten. Mark 8.

Konowalow, M. J., Über die Allotropien der einfachen Körper oder Elemente. Festrede, gehalten bei der Jahresversammlung des Landwirtschaftlichen Instituts zu Moskau. Moskau 1899. gr. 8. 44 SS. — Russisch. Mark 2.

Lencauchez, A., Etudes sur divers Gaz combustibles utilisés pour divers usages industriels en général et principalement pour la production de la force motrice. Paris 1899. 8. 120 pg. av. planches et figures.

Newth, G. S., Chemical Lecture Experiments. Non-metallic Elements. New edition. London 1899. 8. 352 pg. cloth. Mark 6,50.

Prost, E., Exercises de Chimie analytique appliquée. Paris 1899. 4. 86 pg. — Autographié. Mark 2,80.

Regodt, H., Notions de Chimie applicables aux usages de la vie. 37. édition. Paris 1899. 12. 298 pg. av. 64 figures. Mark 160.

Schmidt, E., Kompendium der praktischen Photographie. 6. Auflage. Wiesbaden 1899. gr. 8. XV und 478 SS. mit Abbildungen. Mark 5.

Walker, J., Introduction to Physical Chemistry. London 1899. 8. 346 pg. cloth. Mark 10,50.

Zune et Bonjean, Traité d'analyse chimique, micrographique et microbiologique des Eaux potables. 2. édition, revue et augmentée, par E. BONJEAN. Paris 1900. gr. in-8. 56 et 380 pg. av. 2 planches coloriées. Mark 8,50.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Farbstoffe. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidobenzylpyridinchlorid.* Das Verf. zur Darst. von Pyridindisazofarbstoffen der allgemeinen Formel:

Amidobenzylpyridinchlorid (diaz.) + primäres Amin (diaz.) + Azokomponente

besteht darin, das man unter Benutzung des Patentes 95530 (vgl. C. **98.** I. 815) o-oder p-Amidobenzylpyridinchlorid umsetzt mit primären aromatischen Aminen, die entstehenden Amidoazofarben wiederum diazotiert u. mit Azokomponenten verbindet. Als primäre Amine in Mittelstellung werden verwendet:
p-Xylidin, Amidokresoläther, m-Toluidin und
α-Naphtylamin,
als Azokomponente in Endstellung:
m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Resorcin, β-Naphtol, Pyrazolon, Amidonaphtol, Dimethylamidophenol, Chrysoidin.
Die erhaltenen Farbstoffe sind wertvoll als Tanninfarbstoffe u. färben gemischte Gewebe gleichmäfsig an. Die bisher bekannten Pyridinfarbstoffe nach Pat. 49008 u. 25144 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22.** R. 852, bezw. **16.** 2942 u. C. **90.** I. 455) haben zu brauchbaren Resultaten nicht geführt. (Patentbl. **20.** 856. DRP. 105202. 18/2. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.* Das Verf. stellt eine Neuerung des durch Pat. 95530 geschützten Verf. zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen, die ein Mol. einer Amidoammoniumbase nach Pat. 87997 u. 88557 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** R. 749 u. 891 u. C. **96.** II. 1069) als Komponente enthalten, dar. Es besteht darin, dafs man Ammoniumamidoazofarbstoffe diazotiert und unter Benutzung des durch Pat. 99381 (vgl. C. **98.** II. 1231) geschützten Verf. mit Acetessiganilid oder dessen im Phenylkern substituierten Homologen umsetzt. Ausgeführt wurde das Verf., indem man die Ammoniumamidoazofarbstoffe aus diazotiertem *Amidophenyltrimethylammonium* und α-Naphtylamin, p-Xylidin, m-Toluidin, m-Amidokresoläther diazotierte u. mit *Acetessiganilid, Acetessigtoluidid* u. *Acetessigxylidid* umsetzte. Die Farbstoffe besitzen wie die nach dem Hauptpatent die wertvolle Eigenschaft, Baumwolle neben Wolle im sauren Bade gleichmäfsig anzufärben. Die Färbungen sind gelb bis orangerot in Nuancen, welche durch Kombinationen des Hauptpatents u. der älteren Zusatzpatente nicht erreicht werden konnten. (Patentbl. **20.** 857. DRP. 105319. 12/12. 97.; V. Zus.-Pat. zu 95530. 19/3. 96.; vgl. IV. Zus.-Pat. 100420 (frühere Zus.-Pat. Nr. 98435. 98585. 98586); C. **99.** I. 656.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe aus p-Nitro-o-phenylendiamin.* An Stelle des im Hauptpatent verwendeten 1.2.4-Dinitranilins wird hier das 1.2.4-p-Nitro-o-phenylendiamin durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien in einen schwarzen Farbstoff übergeführt. Derselbe stellt ein schwarzes Pulver dar, das in W. mit dunkelgrüner Farbe löslich ist und dieselben Eigenschaften zeigt wie der im Hauptpatent beschriebene Farbstoff; auch die Ausfärbungen sind die gleichen, nur sind die Nüancen etwas reiner und kräftiger. (Patentbl. **20.** 881. DRP. 105390. 22/2. 98; Zus.-Pat. zu 102530. 29/8. 97; vgl. C. **99.** I. 1260.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen basischen Safraninazofarbstoffen.* Das Verf., blaue, basische, wasserlösliche Safraninazofarbstoffe darzustellen, besteht darin, dafs man 1 Mol. β-Naphtol auf 2 Mol. eines diazotierten as-Dialkylsafranins einwirken läfst. Angewendet wurden folgende as-Dialkylsafranine:

as-Dimethylphenosafranin,
as-Diäthylphenosafranin,
as-Dimethyltolusafranin,
as-Diäthyltolusafranin,

as-Dimethylphenotolusafranin,
as-Diäthylphenotolusafranin,
as-Dimethylpheno-p-tolusafranin,
as-Diäthylpheno-p-tolusafranin,
as-Dimethyl-o-tolu-p-tolusafranin,
as-Diäthyl-o-tolu-p-tolusafranin.

Die so gewonnenen Farbstoffe sind die salzsauren Salze, bezw. die Chlorzinkdoppelsalze (falls Chlorzink zum Aussalzen des Farbstoffes benutzt wurde, bezw. die Farbstoffbildung in Ggw. von Chlorzink geschah) der in W. und Ä. fast unl., in A. mit blauvioletter Farbe l. Farbbasen. Sie sind in W. leicht und vollkommen l. und unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nur insofern, als ihre Nüance mit steigender Molekulargröſse des zu Grunde liegenden Dialkylsafranins etwas grünstichiger wird. In konz. Schwefels. lösen sich die neuen Farbstoffe mit grüner Farbe. Dagegen unterscheiden sich die neuen Farbstoffe von den bekannten, durch Vereinigung von molekularen Mengen von diazotiertem as-Dialkylsafranin u. β-Naphtol entstehenden auſser durch gröſsere Waschechtheit und Alkalibeständigkeit noch anderweitig scharf wie in folgender Tabelle an einem Beispiele zum Ausdruck gebracht wird:

	Farbstoff aus 2 Mol. diazotiertem as-Diäthylphenosafranin + 1 Mol. β-Naphtol	Farbstoff aus 1 Mol. diazotiertem as-Diäthylphenosafranin + 1 Mol. β-Naphtol
Farbe der wss. Lösung	Blau	Rotblau
Farbe der wss. Lösung nach Zusatz von überschüss. NH_3	Rein grünblau	Unverändert; später etwas röter
Lsg. des Farbstoffes in konz. Schwefelsäure	Grün	Gelbbraun
Die mit Natronlauge aus der wss. Lsg. des Farbstoffes gefällte Basis ist:	Grünblau; in Äther unlöslich; die wss. Schicht färbt sich nach kurzer Zeit grün	Violett; in Ä. lösl., mit tief violetter Farbe; die wss. Schicht färbt sich nach kurzer Zeit rot.

(Patentbl. **20**. 881. DRP. 105433. 11/11. 98.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von orangefarbenen substantiven Baumwollfarbstoffen mittels Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluylendiamin.* Die *m-Phenylendiamindisulfosäure* des Patentes 78834 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 310 und C. **95**. I. 575) wird anstatt mit den im Patent 73369 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. R. 352 u. C. **94**. I. 1132) angeführten Diazoverbb. mit der Tetrazoverb. eines aromatischen p-Diamins kombiniert u. der entstandene Zwischenkörper nach Maſsgabe der Patente 80973 u. 83534 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 674 u. 953. C. **95**. II. 207 u. 1144) mit Nitro-m-diamin vereinigt. Als Tetrazoverb. wurden angewendet diejenigen des Benzidins oder des Tolidins und als Nitro-m-diamin das Nitro-m-phenylendiamin. Die Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in leuchtendorangefarbenen, wasch-, säure- und lichtbeständigen Tönen. Die Tolidinkombinationen sind deutlich röter wie die entsprechenden Benzidinkombinationen, während die mit m-Nitrotoluylendiamin dargestellten Farbstoffe von den entsprechenden m-Phenylendiaminabkömmlingen weit weniger unterschieden sind. Die Farbstoffe lösen sich mit oranger Farbe in heiſsem W., auf Zusatz von Natronlauge wird die Farbe der wässerigen Lsg. kaum verändert, durch Zusatz verdünnter Minerals. entstehen orangebräunliche Fällungen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Benzidinfarbstoff mit bräunlich gelber, der Tolidinfarbstoff mit rotbrauner Farbe. (Patentbl. **20**. 880. DRP. 105349. 10/8. 98.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indigo.* Werden mehrwertige Alkohole der Fettreihe, z. B. Glycerin u. seine Derivate, wie α-Chlorhydrin, Epichlorhydrin, Acetin, ferner Glykol, Mannit, Stärkearten, Cellulose, Sägemehl mit Anthranils., deren Salzen oder Estern bei Ggw. von Ätzalkalien bei 250—300° zusammengeschmolzen, so entstehen Leukoverbb. des Indigos. An Stelle der genannten Hydroxylverbb. können mit dem gleichen Resultat deren Metallalkoholate, wie Calcium-, Natrium-, Kaliumglycerat, verwendet werden, in welchem Falle die Reaktion schon ohne Zusatz von Alkali vor sich geht. Als Alkalien dienen vorzugsweise Ätzkali und Ätznatron, sowie deren Gemische, oder ein Gemisch dieser mit den Erdalkalien, wie Kalk oder Baryt etc. Das Verf. wird in der Patentschrift an fünf Beispielen erläutert. Die Oxydation der entstandenen Leukoverbb. zu Indigo erfolgt alsdann in der alkalischen Lsg. der Schmelze durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft oder in saurer Lsg. durch Eisenchlorid oder dergleichen. (Patentbl. **20**. 881. DRP. 105569. 6/8. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffes durch Erhitzen von Trinitrodiphenylamin mit Schwefel und Schwefelalkalien.* Nach der französischen Patentschrift 271909 wird ein Baumwolle direkt blauschwarz färbender Farbstoff dadurch erhalten, dafs das aus *1·3·4-Dinitrochlorbenzol* u. *p-Amidophenol* entstehende *o-p-Dinitro-p¹-oxydiphenylamin* mit Schwefel und Alkalisulfiden in wässeriger Lsg. erhitzt wird. Nun hat sich ergeben, dafs gewisse *nur* durch Nitrogruppen substituierten Diphenylamine, d. h. solche, welche die substituierenden Gruppen auf beide Benzolkerne verteilt enthalten, beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien schwarze Farbstoffe geben, von denen sich besonders der aus Trinitrodiphenylamin gewonnene durch Echtheit seiner Färbungen auszeichnet. Das Trinitrodiphenylamin wird hergestellt aus *Dinitrophenylamin*, welches man erhält durch Einwirkung von Anilin auf 1·3·4-Dinitrochlorbenzol. Ein Teil Dinitrodiphenylamin wird fein gemahlen und mit zwei Teilen W. u. zwei Teilen Salpeters. von 1,2 spez. Gew. unter Umrühren so lange schwach erwärmt, bis die rote Farbe des Körpers in eine gelbe übergegangen ist. Man wäscht nun mit W. vollständig aus und trocknet. Die Gewichtszunahme entspricht genau einer Nitrogruppe; das Produkt ist ein gelbes Pulver, das namentlich beim Erwärmen ll. ist in Eisessig, woraus es beim Erkalten wieder als körniges Pulver ausfällt; in A. ist es schwer, in W. unl. An Stelle von Trinitrodiphenylamin kann man auch *Amidodinitrodiphenylamin* (erhalten durch Einw. von Dinitrochlorbzl. auf p-Phenylendiamin) verwenden. (Patentbl. **20**. 881. DRP. 105632. 1/4. 98.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Chinizaringrünsulfosäure.* Die in Patent 101919 beschriebenen wertvollen grünen Farbstoffe lassen sich auch erhalten, wenn man statt der dort verwendeten Amidooxyanthrachinonsulfos. aus α-Nitroanthrachinonsulfos. die Amidooxyanthrachinonsulfos. aus β-Nitroanthrachinonsulfos. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1514) mit aromatischen Aminen in Reaktion bringt. Diese Amidooxyanthrachinonsulfos. aus der β-Nitroanthrachinonsulfos. durch Behandeln mit Schwefelsesquioxyd erhalten, löst sich in W. mit blauroter, in Natronlauge mit blauer Farbe, in Soda und Ammoniak violettblau. Die Lsg. in konzentrierter Schwefels. ist gelb und zeigt weder Fluoreszenz, noch charakterisches Spektrum. Zusatz von Bors. bewirkt einen Farbenumschlag nach rot; die Lsg. zeigt alsdann eine prachtvolle braune Fluoreszenz, sowie ein charakteristisches Spektrum, welches aus zwei breiten Bändern besteht. (Patentbl. **20**. 882. DRP. 105634. 14/12. 98.; Zus.-Pat. zu 101919. 12/2. 98.; vgl. C. **99**. I. 1173.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von schwarzen Polyazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2 bezw. -α_3-monosulfosäure.* Um braun-, blau- oder grünlich-schwarze Polyazofarbstoffe auf Baumwolle und Seide zu erzeugen, kuppelt man die aus Monoazofarbstoffen der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2 bezw. -α_3-monosulfosäure mit Tetrazoverbb. auf der Faser erzeugten Farbstoffe mit unsulfierten Phenolen und Aminen. Ausgeführt wurde das Verfahren, indem man die mit den Monoazofarbstoffen aus p-Diazochlorbenzol und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2- oder α_3-monosulfos. oder aus α-Diazonaphtalin u. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2 bezw. -α_3-monosulfos. u. mit Tetrazodiphenyl, bezw. Tetrazoditolyl in saurer Lsg. auf

der Faser erzeugten Farbstoffe durch alkalische Lsgg. von α- und β-Naphtol, $\alpha_1\alpha_4$; $\alpha_1\alpha_2$; $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin, Diäthyl-m-amidophenol, Phenol, Resorcin, m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin führte. Nach dem analogen Verf. des Pat. 66351 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. R. 261 u. C. **93**. I. 1056), welches von dem aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfos. und p-Nitroanilin erhaltenen Monoazofarbstoff ausgeht, können Farbstoffe wie die vorstehenden nicht erhalten werden. (Patentbl. **20**. 882. DRP. 105667. 19/4. 95.)

L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen in Elsafs, *Verfahren zur Darstellung von violett bis blau färbenden Gallocyaninfarbstoffen.* Das Verfahren des Hauptpatentes wird in der Weise abgeändert, dafs Gallocyaninfarbstoffe, d. h. die Oxazinfarbstoffe, welche durch Einwirkung von Gallussäure. Gallamins. oder Gallussäuremethyläther auf salzsaures Nitrosodimethylanilin, bezw. Nitrosodiäthylanilin oder salzsaures Dimethyl- bezw. Diäthylamidoazobenzol erhalten werden, (als Basen oder Salze) in einem Autoklaven statt mit Sulfiten mit Bisulfiten oder freier schwefliger S. in Gegenwart eines geeigneten Verdünnungsmittels auf 80—120° erhitzt werden, worauf aus dem erhaltenen Rk.-Prod. die verschiedenen neben einander entstandenen Farbstoffe getrennt werden. Die Arbeitsweise bleibt dieselbe wie im Hauptpatent, nur entstehen die aus jedem Gallocyaninfarbstoff erhältlichen drei Derivate (α, β, γ) in anderen Mengenverhältnissen als bei dem Verf. des Hauptpatentes. (Patentbl. **20**. 920. DRP. 105736. 27/3. 98.; Zus.-Pat. zu 104625. 27/3. 98.; vgl. C. **99**. II. 1007.)

Farben, Anstriche. **J. Goldblum**, Lublin, *Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Leinölfirnis.* Zwecks Entfernung der Verunreinigungen und zur Herstellung eines schnell trocknenden Prod. aus Kolophonium wird letzteres in Benzin oder Naphta gelöst und die Lsg. mit festen Alkalicarbonaten behandelt. Der die Verunreinigungen enthaltende Rückstand wird abfiltriert. (Patentbl. **20**. 880. DRP. 105348 9/5. 97.)

Gottfried Wegelin, Rondorf b. Köln, *Verfahren zur Herstellung von spezifisch schwerem Lampenrufs.* Zwecks Herstellung eines spezifisch schweren Lampenrufses wird in unmittelbarer Nähe über dem Niveau der Flammenbasis auf die rufsend brennende Verbrennungsflamme ein allseitiger gleichmäfsiger Druck durch Anwendung von Prefsluft, oder durch geeignete Zuführung von Aufsenluft ausgeübt. Der Druck auf die Verbrennungsflamme kann durch die Anordnung eines ringförmigen Luftspaltes zwischen Brennstoffbehälter und Ofenkammer dicht über der Flammenbasis erreicht werden, wobei durch den entstehenden Luftzug eine Einschnürung des Flammenquerschnittes an jener Stelle hervorgebracht wird. Die Einwirkung der Luft auf die Flamme kann auch dadurch herbeigeführt werden, dafs man diese aus einem innerhalb des Brennstoffbehälters befindlichen Rohr, das bis auf einen dicht über der Flammenbasis befindlichen Schlitz geschlossen ist, austreten läfst. (Patentbl. **20**. 882. DRP. 105633. 15/5. 98.)

Fritz Kornacher, Frankfurt a. M. u. **Marcus Brumm**, Berlin, *Verfahren zur Erzeugung von Schriftzügen auf sensitivem Papier.* Die Tintenkomponenten, welche auf Papier und Schreibflüssigkeit verteit sind u. beim Zusammentreffen den Tintenfarbstoff liefern, bestehen einesteils aus Ammoniumvanadat mit oder ohne Zusatz von Eisensalzen, anderenteils Gerbstofflösung. Das Vanadinsalz ist mit alkalisch reagierenden Körpern, z. B. Alkalicarbonat oder basisches Zinkcarbonat, versetzt, durch welche eine Umlagerung des wenig stabilen Vanadinsalzes in unlösliches Metalltetravanadat herbeigeführt wird, das eine stabile u. in der Farbe beständige Verbindung mit der Gerbs. liefert. Eisensalze werden dem Vanadinsalz zugesetzt, um eine tiefere Schwarzfärbung der Schriftzüge herbeizuführen, indem sich unter der Einw. von Gerbs. schwarzes, gerbsaures Eisenoxyd bildet. Wird Gerbstofflsg. als Schreibfl. verwendet, so erhält diese einen Säurezusatz, um eine Zers. durch den Luftsauerstoff zu verhindern. (Patentbl. **20**. 920. DRP. 105735. 22/12. 97.)

Walter Hamilton Coe, Providence, Rhode Island, V. St. A., *Vorrichten zum Aufrollen von Blattmetall.* Die Vorrichtung besteht aus einem auf eine Walze aufgewickelten Blattmetallstreifen und einem zu dessen Führung dienenden Streifen. Dieser besitzt auf einer Seite mit Klebstoff, wie Wachs, überzogene Längsstreifen, zwischen welchen von Klebstoff freie Streifen stehen bleiben. Dem seitherigen Ver-

fahren gegenüber, nach welchem der Führungsstreifen ganz mit Klebstoff überzogen wurde, zeigt die vorliegende Anordnung den Vorteil, daſs das Blattmetallhäutchen auf dem Führungsstreifen gleichmäſsiger anhaftet, und daſs an den von Klebstoff freien Stellen Luft eintreten kann, welche das Abziehen des Häutchens erleichtert. (Patentbl. **20**. 920. DRP. 105737. 2/2. 99.)

Färben, Waschen. **Otto Sehlbach**, Barmen, *Färbemaschine für Bänder u. dergl.* (Patentbl. **20**. 873. DRP. 105593. 21/1. 99.)

Jonas Halbach, Barmen, *Vorrichtung zum Färben, Waschen etc. von Textilstoffen mit kreisender Flotte.* (Patentbl. **20**. 897. DRP. 105783. 19/4. 98.

Apparate. **Eduard Besemfelder**, Charlottenburg, *Ausschaltevorrichtung für Gasretorten.* Die Ausschaltevorrichtung gestattet ohne Störung des Betriebes einzelne Retorten irgend eines Retortenofens behufs Reinigung auszuschalten. (Patentbl. **20**. 982. DRP. 105500. 3/9. 98.)

Michel Henrich, Elberfeld, *Vorrichtung zum Anzeigen und zum Verzehren von Grubengasen.* Die Vorrichtung besteht aus einem oben und unten mit einer porösen Masse verschlossenen durchsichtigen Cylinder. In diesem Cylinder ist ein Gasselbstzünder aufgehängt, der die eingetretenen Gase entzündet. Eine Entzündung der Auſsengase wird durch die poröse Masse verhindert. (Patentbl. **20**. 1007. DRP. 105711. 10/1. 99.)

Josef Jan Frič, Prag, *Polarisationsapparat mit Glasskala.* Um die Skala vor Rost und anderen Veränderungen zu schützen und einen Teil des von der Hauptlichtquelle abgegebenen Lichtes zur Beleuchtung benutzen zu können, wird die Skala nebst dem Nonius auf Glas eingeätzt und vermittels durchfallenden Lichtes beleuchtet. Damit diese Glasskala keiner Verstaubung ausgesetzt sei, kann der Analysator in einen mit lichtdurchlässiger Scheibe versehenen, vollständig geschlossenen Kasten eingebaut werden. (Patentbl. **20**. 1007. DRP. 105926. 23/10. 98.)

Trockenvorrichtung. **M. T. Stevens & Sons**, Boston, *Vorrichtung zum allmählichen Trocknen von Wolle u. dgl.* (Patentbl. **20**. 955. DRP. 104491. 3/8. 98.)

H. Krantz, Aachen, *Maschine zum Spannen, Trocknen und Carbonisieren von Geweben und dergl.* (Patentbl. **20**. 958. DRP. 105924. 25/10. 98.)

Kälteerzeugung. **Jacob Klein**, Manchester, *Kühlanlage.* (Patentbl. **20**. 984. DRP. 104849. 6/1. 98.)

R. Schmehlik, Berlin, *Einlaufbecken für Rieselkühler.* (Patentbl. **20**. 960. DRP. 105747. 25/8. 98.)

Hermann Denecke & Co., Berlin, *Einrichtung zur Belüftung eines Raumes mit kalter Luft.* Um verschiedene Gegenstände, insbesondere Nahrungs- u. Genuſsmittel, in einem Raum zu belüften, wird die vorher staubfrei gemachte Luft durch eine Anzahl die Wand eines Eisbehälters bildende Rohre zuerst nach unten u. dann an der Decke des Raumes durch verstellbare, jalousieartig angeordnete Deckenteile nach einem Abzugskanal geleitet, ohne dabei mit dem Eise in direkte Berührung zu kommen. (Patentbl. **20**. 960. DRP. 105781. 16/12. 96.)

Wasserreinigung. **Johannes Fischer**, Berlin u. **Ferdinand Fischer**, Charlottenburg, *Vorrichtung zur Entfernung von Schwimmstoffen aus Filterbehältern.* Zur Entfernung von Schmutz und sonstigen, auf in Filtrierbehältern befindlichem Wasser schwimmenden Beimengungen dient eine schnell rotierende Quirltrommel, welche horizontal über dem Wasserspiegel, und zwar so angeordnet ist, daſs sie dem jeweiligen Wasserstand entsprechend hoch, bezw. niedrig eingestellt werden kann. Dies wird dadurch erreicht, daſs die Welle der Quirltrommel, welche in Gleitböcken drehbar gelagert ist, samt einem Kegelradgetriebe in Gleitschienen auf und nieder gelassen werden kann. Die infolge dessen stets in richtiger Höhe einstellbaren Rührstäbe der Trommel heben den auf dem W. schwimmenden Schmutz aus u. schleudern denselben in einen beliebigen nebenstehenden Behälter. (Patentbl. **20**. 979. DRP. 105800. 1/1. 99.)

qualitativen Nachweis einer stattgehabten Neutralisation giebt die PRIOR'sche Methode oder die Bestimmung der Alkalinität der Asche einen sehr brauchbaren Anhaltspunkt. Normale, selbst stark eingebraute Biere geben eine Asche, für die 0,2—0,3 ccm n. S. zur Sättigung verbraucht werden. Ein höherer Verbrauch an n. S. für die Asche aus 100 ccm Bier läfst auf Zusatz von Neutralisationsmitteln schliefsen. Die quantitative Bestimmung eines derartigen Zusatzes kann nach Vf's. Methode erfolgen. (Z. anal. Ch. **38**. 745—69. Dezember. Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genufsmittel in Erlangen.) WOY.

Bibliographie.

Altmann, E., Grundrifs der Chemie für landwirtschaftliche Lehranstalten. 5. Auflage. (2 Teile.) Teil I: Unorganische Chemie. Leipzig 1899. 8. VIII und 132 SS. mit 37 Holzschnitten. Mark 2.

Behrens, H., Mikrochemische Technik. Hamburg 1899. gr. 8. VIII und 68 SS. Mark 2.

Berichte des Verbandes der Laboratoriumsvorstände an Deutschen Hochschulen. (In zwanglosen Heften.) Heft 1 u. 2. Leipzig 1899. gr. 8. Mark 1,60.

Bruijn, B. R. de, Bijdrage tot de kennis der Evenwichten met twee Vloeistofphasen in stelses van een Alkalizout, Water en Alkohol. Leiden 1899. gr. 8. 158 pg.

Cuniasse, L., et Zwilling, R., Modes opératoires des Essais du commerce et de l'industrie. Leçons pratiques d'analyse chimique faites aux laboratoires Bourbouze. Avec préface par C. GIRARD. Paris 1899. 8. 302 pg. av. 48 figures. toile. Mark 5.

Encyclopédie Chimique, publiée sous la direction de FRÉMY. Tome III. Cahier 17: Platine et métaux qui l'accompagnent. Fascicule I: Osmium et Ruthénium par **A. Joly** et **M. Vèzes**. Paris 1899. gr. in-8. av. figures. Mark 8,50.

Gautier, H., et Charpy, G., Leçons de Chimie à l'usage des Elèves de Mathématiques spéciales. 3. édition, entièrement refondue. Paris 1900. gr. in-8. VI et 500 pg. av. 95 figures. Mark 7,50.

Hempel, W., Gasanalytische Methoden. 3. Auflage. Braunschweig 1900. gr. 8. XVI und 440 SS. mit 127 Holzschnitten. Mark 8.

Konowalow, M. J., Über die Allotropien der einfachen Körper oder Elemente. Festrede, gehalten bei der Jahresversammlung des Landwirtschaftlichen Instituts zu Moskau. Moskau 1899. gr. 8. 44 SS. — Russisch. Mark 2.

Lencauchez, A., Etudes sur divers Gaz combustibles utilisés pour divers usages industriels en général et principalement pour la production de la force motrice. Paris 1899. 8. 120 pg. av. planches et figures.

Newth, G. S., Chemical Lecture Experiments. Non-metallic Elements. New edition. London 1899. 8. 352 pg. cloth. Mark 6,50.

Prost, E., Exercises de Chimie analytique appliquée. Paris 1899. 4. 86 pg. — Autographié. Mark 2,80.

Regodt, H., Notions de Chimie applicables aux usages de la vie. 37. édition. Paris 1899. 12. 298 pg. av. 64 figures. Mark 160.

Schmidt, E., Kompendium der praktischen Photographie. 6. Auflage. Wiesbaden 1899. gr. 8. XV und 478 SS. mit Abbildungen. Mark 5.

Walker, J., Introduction to Physical Chemistry. London 1899. 8. 346 pg. cloth. Mark 10,50.

Zune et Bonjean, Traité d'analyse chimique, micrographique et microbiologique des Eaux potables. 2. édition, revue et augmentée, par E. BONJEAN. Paris 1900. gr. in-8. 56 et 380 pg. av. 2 planches coloriées. Mark 8,50.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Farbstoffe. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidobenzylpyridinchlorid.* Das Verf. zur Darst. von Pyridindisazofarbstoffen der allgemeinen Formel:

Amidobenzylpyridinchlorid (diaz.) + primäres Amin (diaz.) + Azokomponente

besteht darin, das man unter Benutzung des Patentes 95530 (vgl. C. **98**. I. 815) o-oder p-Amidobenzylpyridinchlorid umsetzt mit primären aromatischen Aminen, die entstehenden Amidoazofarben wiederum diazotiert u. mit Azokomponenten verbindet. Als primäre Amine in Mittelstellung werden verwendet:
p-Xylidin, Amidokresoläther, m-Toluidin und
α-Naphtylamin,
als Azokomponente in Endstellung:
m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Resorcin, β-Naphtol, Pyrazolon, Amidonaphtol, Dimethylamidophenol, Chrysoidin.
Die erhaltenen Farbstoffe sind wertvoll als Tanninfarbstoffe u. färben gemischte Gewebe gleichmäßig an. Die bisher bekannten Pyridinfarbstoffe nach Pat. 49008 u. 25144 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. R. 852, bezw. **16**. 2942 u. C. **90**. I. 455) haben zu brauchbaren Resultaten nicht geführt. (Patentbl. **20**. 856. DRP. 105202. 18/2. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.* Das Verf. stellt eine Neuerung des durch Pat. 95530 geschützten Verf. zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen, die ein Mol. einer Amidoammoniumbase nach Pat. 87997 u. 88557 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 749 u. 891 u. C. **96**. II. 1069) als Komponente enthalten, dar. Es besteht darin, dafs man Ammoniumamidoazofarbstoffe diazotiert und unter Benutzung des durch Pat. 99381 (vgl. C. **98**. II. 1231) geschützten Verf. mit Acetessiganilid oder dessen im Phenylkern substituierten Homologen umsetzt. Ausgeführt wurde das Verf., indem man die Ammoniumamidoazofarbstoffe aus diazotiertem *Amidophenyltrimethylammonium* und α-Naphtylamin, p-Xylidin, m-Toluidin, m-Amidokresoläther diazotierte u. mit *Acetessiganilid, Acetessigtoluidid* u. *Acetessigxylidid* umsetzte. Die Farbstoffe besitzen wie die nach dem Hauptpatent die wertvolle Eigenschaft, Baumwolle neben Wolle im sauren Bade gleichmäfsig anzufärben. Die Färbungen sind gelb bis orangerot in Nuancen, welche durch Kombinationen des Hauptpatents u. der älteren Zusatzpatente nicht erreicht werden konnten. (Patentbl. **20**. 857. DRP. 105319. 12/12. 97.; V. Zus.-Pat. zu 95530. 19/3. 96.; vgl. IV. Zus.-Pat. 100420 (frühere Zus.-Pat. Nr. 98435. 98585. 98586); C. **99**. I. 656.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe aus p-Nitro-o-phenylendiamin.* An Stelle des im Hauptpatent verwendeten 1.2.4-Dinitranilins wird hier das 1.2.4-p-Nitro-o-phenylendiamin durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien in einen schwarzen Farbstoff übergeführt. Derselbe stellt ein schwarzes Pulver dar, das in W. mit dunkelgrüner Farbe löslich ist und dieselben Eigenschaften zeigt wie der im Hauptpatent beschriebene Farbstoff; auch die Ausfürbungen sind die gleichen, nur sind die Nüancen etwas reiner und kräftiger. (Patentbl. **20**. 881. DRP. 105390. 22/2. 98; Zus.-Pat. zu 102530. 29/8. 97; vgl. C. **99**. I. 1260.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen basischen Safraninazofarbstoffen.* Das Verf., blaue, basische, wasserlösliche Safraninazofarbstoffe darzustellen, besteht darin, dafs man 1 Mol. β-Naphtol auf 2 Mol. eines diazotierten as-Dialkylsafranins einwirken läfst. Angewendet wurden folgende as-Dialkylsafranine:

as-Dimethylphenosafranin,
as-Diäthylphenosafranin,
as-Dimethyltolusafranin,
as-Diäthyltolusafranin,

durch den Korkstopfen k in ein Stück Verbrennungsrohr von 13 mm lichter Weite und 140 mm Länge eingesetzt ist. Dieses Meſsgefäſs m ist nach unten verjüngt. K_1 wird fest eingesetzt u. hat seitlich kleine Rinnen zur Verb. des Meſsgefäſses mit der äuſseren Luft. a ist das Abfüllrohr, kr der bekannte Korkring. R ist ein 40 mm weites Glasrohr, welches durch die Korke k_2 und k_3 fest abgeschlossen wird, durch g_3 wird, um ein Erstarren der Gelatine zu verhindern, ein Dampfstrom eingeführt, der bei g_4 wieder austreten kann. Man aicht sich das Meſsgefäſs vor der Zus. des App. selbst. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. 2. 917—19. Dezember 1899. Chem. Untersuchungsamt für die Provinz Oberhessen in Gieſsen.) Woy.

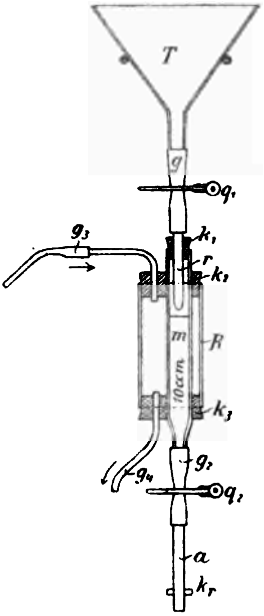


Fig. 17.

T. Günther, *Scheidetrichter für forensische, chemische und andere Zwecke.* Um ein glattes Auslaufen der Fl. aus dem Abfluſsrohr eines Scheidetrichters zu erreichen, schneidet Vf. das Abfluſsrohr etwa 4 cm unter dem Abfluſs hahn schräg ab. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. 2. 919. Dezember 1899. Chem. Untersuchungsamt für die Provinz Oberhessen in Gieſsen.) Woy.

W. Marek, *Zur Wasserdestillation.* Um ein reineres destilliertes Wasser zu gewinnen, verwendet Vf. den App. Fig. 18. B ist eine gut verzinnte Kupferblase mit dem Zinnhelm H, der mit der Blase und der zinnernen Kühlschlange K nur durch Schliffe, aber ohne Dichtungsmittel verbunden wird. Der Apparat wird innen nie mechanisch gereinigt; er überzieht sich mit einer feinen, dem Wasser-

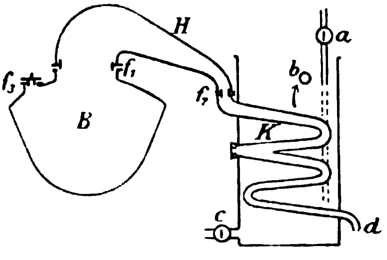


Fig. 18.

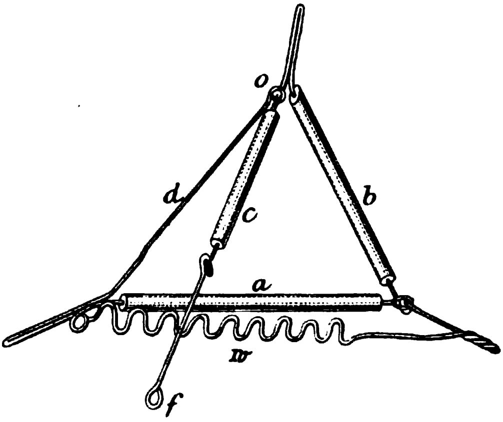


Fig. 19.

dampf widerstehenden Schicht. Die Blase wird beim Beginn der Dest. mit gewöhnlichem destillierten W. beschickt u. erhitzt, bis der Dampf 5 Minuten bei d herausströmt, dann der Hahn c geschlossen und durch Öffnen von a das Kühlwasser ein-

gelassen. In das sd. W. wird etwas $KMnO_4$ durch f_2 eingelassen und dann etwa $^1/_6$ des Destillates als Vorlauf besonders aufgefangen. Das Hauptprod. wird in grofse Flaschen von böhmischem Glase destilliert, die durch Stehen mit verd. Salpetersäure gereinigt und mit dem Vorlauf gespült sind. Das Prod. ist eine wss. Glaslsg. von auffallender Klarheit und Durchsichtigkeit; feste Bestandteile sind nicht nachweisbar, ebensowenig organische Keime. Es hält sich viele Monate klar, läfst sich stark überkühlen und erstarrt so schwer, dafs man in dem wenig überkühlten W. sogar hydrostatische Wägungen ausführen kann. (J. pr. Chem. [2] **60**. 581—84. 27/12. [7/11.] 1899. Wien.) RASSOW.

Leo Martius, *Universal-Chamottedreieck u. Exsikkatoreinsatz.* Die Konstruktion ist aus Fig. 19 ersichtlich. Die Dreieckschenkel *a* u. *b* sind mit Chamotteröhrchen umkleidet u. durch *d* fest verbunden. *c* ist in der Öse *o* leicht beweglich eingesetzt und wird durch den gewellten Draht *W* festgehalten, nachdem er durch Anfassen bei *f* in die gewünschte Lage gebracht ist. Die Dreiecke in Exsikkatoren können in ganz gleicher Weise konstruiert werden. (Chem.-Ztg. **24**. 15. 10/1. Prag.) WOY.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. G. Mac Gregor, *Über die Verwendbarkeit der Dissociationstheorie bei Elektrolyse wässeriger Lösungen, welche zwei Elektrolyte u. ein gemeinschaftliches Ion enthalten.* (Elektrochem. Ztschr. **6**. 209—15. Januar. — C. **99**. II. 82.) BODLÄNDER.

Harrison, *Primärelement.* Ein Element Zinkamalgam, Schwefels., Bleisuperoxyd wird in zwei Typen für die Lieferung schwacher und starker Ströme vorgeschlagen. Besonderes Augenmerk wird auf selbstthätige Amalgamierung der Zinkoberfläche gelegt. Bei dem einen Typ erfolgt diese dadurch, dafs das granulierte Zink auf dem Boden des Gefäfses liegt, auf dem sich auch flüssiges Quecksilber befindet. Bei dem anderen Element für schwache Ströme ist die an einem Zinkcylinder bestehende Kathode konisch ausgebohrt, und die Bohrung ist mit festem Zinkamalgam gefüllt. Indem sich das Zink l., wird Quecksilber frei u. fliefst allmählich über den Cylinder hinab, wobei es auf diesem kontinuierlich die Amalgamation erneuert. (Elektrochem. Ztschr. **6**. 215—18. Januar.) BODLÄNDER.

R. Luther, *Studien über umkehrbare photochemische Prozesse.* Die Schwärzung von Silberchlorid u. Silberbromid unter dem Einflufs des Lichtes kann dazu benutzt werden, die Arbeit des Lichtes zu bestimmen. Zugleich liegt hier die Möglichkeit vor, den Intensitätsfaktor der strahlenden Energie festzustellen, da beim Gleichgewicht zwischen Licht u. chemischer Affinität, die zwischen freiem Halogen u. Reduktionsprod. des Silberhaloids herrscht der Sprung in der Intensität der chem. Energie nur kompensiert werden kann durch einen äquivalenten entgegengesetzt gerichteten Sprung der Lichtintensität. Es sollte zunächst eine Beziehung gefunden werden zwischen Lichtstärke und Gleichgewichtsdruck des Halogens. Es wurde hierfür eine Chlorsilber- u. eine Bromsilberplatte durch ein Röhrenphotometer von der Rückseite beleuchtet, während die Vorderseite mit Lsgg. der freien Halogene bedeckt war. Die elektromotorische Kraft der Kette Silber | Chlorsilber | Salzsäure | Halogenlsg. | Platin ergab die Affinität zwischen dem Halogen u. Silber. Die Anzahl der in Berührung mit der Halogenlsg. nicht geschwärzten Punkte gab einen Mafsstab für die Halogenkonzentration, welche der Lichtwirkung das Gleichgewicht hielt, während die Messungen der elektromotorischen Kraft die Affinität zwischen Halogen und Silber oder Silbersubhaloid bei diesen Konzentrationen ergaben. Es zeigte sich, dafs die Änderung der Affinität unter dem Einflufs des Lichtes weder der Lichtstärke selbst, noch ihrem Logarithmus proportional ist, so dafs sich hier keine Bestätigung der Theorie ergab.

Es gelang auch nicht, den Nachweis zu führen, daſs die Schwärzung der Silberhaloide durch das Licht ein umkehrbarer Prozeſs sei, daſs also bei der Bleichung des geschwärzten Chlorsilbers durch Chlor Licht auftrete.

Zur Bleichung des latenten und des sichtbaren Bildes ist bei Chlorsilber das Oxydationspotential 1,44 u. bei Bromsilber 1,14 eben ausreichend. Es bestehen somit das latente und das sichtbare Bild aus derselben Verb. — Um die chemische Natur des geschwärzten Prod. festzustellen, wurde ermittelt, wie groſs das Oxydationspotential einer Halogenlsg. ist, nachdem von ihr steigende Mengen mit Silberpulver geschüttelt waren. Der Vf. setzte zu Silberpulver $^1/_{10}$ von derjenigen Menge Halogen, die zur vollständigen Umwandlung in Halogensilber nötig wäre, schüttelte damit u. prüfte das Potential gegen eine Normalelektrode. Dann wurde das zweite Zehntel des Halogens zugesetzt u. ebenso verfahren, dann das dritte u. s. w. Es ergab sich, daſs die Spannung nahezu unverändert blieb, bis $^5/_{10}$ zugesetzt waren, daſs sie dann plötzlich beim Chlorsilber auf 1,44, beim Bromsilber auf 1,14 stieg und diesen Wert unverändert beibehielt, bis so viel Chlor oder Brom zugesetzt war, daſs die normalen Haloide entstanden waren. Daraus läſst sich folgern, daſs eine Verb. Ag_2Cl u. Ag_2Br, das Silbersubchlorid und das Silbersubbromid, existiert, daſs andere Verbb. etwa Ag_3Cl_2 oder Ag_4Br_3 nicht existieren u. ebenso wenig feste Lsgg. des Subhaloids im Haloid. Aus diesen Subhaloiden bestehen wahrscheinlich das sichtbare und das latente Bild, welche durch Belichten von Chlor und Bromsilber bei Abwesenheit organischer Substanzen sich bilden.

Es wird eine Theorie der umkehrbaren photochemischen Vorgänge auf Grund der geometrischen Optik, des Stefan'schen Gesetzes und der Energetik aufgebaut, u. es werden daraus gewisse Folgerungen gezogen, deren experimentelle Bestätigung indessen bisher noch nicht gelungen ist. (Z. physik. Ch. **30**. 628—80. 30/12. 1899. Leipzig.) Bodländer.

E. C. J. Mohr, *Gleichgewichtsstudien über das System Wasser, Salmiak, Eisenchlorid.* (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **3**. 131—63; C. **98**. II. 1079.) Bodl.

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Über die Erstarrung flüssiger Gemische von tautomeren Substanzen.* (Archives néerland. sc. exact et nat. [2] **3**. 188—227; C. **99**. I. 815.) Bodländer.

E. Rutherford, *Eine von Thoriumverbindungen ausgesandte radioaktive Substanz.* Wenn eine dicke Schicht Thoroxyd mit mehreren Lagen Papier bedeckt wird, so nimmt der Einfluſs auf das Leitvermögen der Luft weit weniger rasch ab, als wenn eine dünne Schicht des Thoroxyds mit Papier bedeckt wird. Daraus u. aus anderen Verss. schlieſst der Vf., daſs Thoroxyd neben den Strahlen, die die Leitfähigkeit der Luft vermehren, noch eine Substanz aussendet, emaniert, die ihrerseits radioaktiv ist. Die Strahlen werden durch Papier stark absorbiert, die Emanation durchdringt aber leicht Papier. Sie kann auch durch einen Luftstrom fortbewegt werden, wenn man diesen über das in Papier eingewickelte Präparat und dahinter durch einen Raum leitet, der sich zwischen den Polen einer Säule befindet. Es wird dann durch die mit dem Luftstrom fortgeführte Emanation die Luft leitend. Die Luft verliert, wenn der Luftstrom aufhört, allmählich ihre Leitfähigkeit; diese hat aber noch nach 1 Minute die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes u. ist erst nach 10 Minuten eben verschwunden. Luft, die Uraniumstrahlen ausgesetzt war, verliert die Leitfähigkeit schon nach Bruchteilen einer Sekunde nach Entfernung des Uranpräparats. Die Emanation ist selbst ungeladen und wird durch ein elektrisches Feld nicht merklich beeinfluſst. Sie durchdringt Baumwollbäusche und Karton, aber auch dünne Metallblätter von Aluminium, Gold und Silber. Eine Glimmerplatte von 0,006 cm Dicke ist für die Emanation undurchlässig.

Bringt man das in Papier eingewickelte Thoroxyd zwischen zwei Elektroden, so

kann man durch einen schnellen Luftstrom die Emanation so entfernen, dafs keine Leitung zwischen den Elektroden stattfindet. Wenn man zu blasen aufhört, erreicht die Leitfähigkeit der ruhigen Luft erst nach 30 Sekunden den maximalen Wert. Die Kurve der Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zeit ist der Kurve ähnlich, die das Ansteigen des Stromes in einem Stromkreis anzeigt. Die Geschwindigkeit, mit der die Emanation ausgegeben wird, ist die gleiche in Luft, Sauerstoff, Wasserstoff u. Kohlendioxyd und unabhängig von der Feuchtigkeit der Gase. Die Geschwindigkeit der Aussendung der Emanation ist anscheinend bei allen Drucken die gleiche. Da aber die Intensität der Ionisation der Gase dem Druck proportional sich ändert, ändert sich auch die Geschwindigkeit der durch die Emanation bewirkten Entladung mit dem Druck. Die Emanation geht nur von Thoriumverbb. aus, aber von allen Präparaten aus den verschiedensten Quellen, von Thoroxyd stärker als vom Nitrat, Sulfat und Oxalat.

Die mit der Emanation erfüllte Luft bewirkt keine Nebelbildung im übersättigten Wasserdampf. Das spricht dagegen, dafs sie aus feinen Staubpartikeln besteht. Es könnte auch der Dampf der Thoriumverbb. die Ursache der Emanation sein. Auch scheinbar nicht flüchtige Verbb. haben ja eine gewisse Dampfspannung. Die schnelle Abnahme der Wirksamkeit der Emanation könnte darauf beruhen, dafs die kleine Menge in dem Dampf enthaltener Energie schnell ausgestrahlt wird. Jedenfalls wird in einem Plückerrohr der Druck durch die Emanation nicht vermehrt u. das spektroskopische Bild nicht verändert. Die in einem Gase durch die Emanation gebildeten positiven Ionen haben die Fähigkeit, Radioaktivität in allen Substanzen hervorzurufen, auf welche sie fallen; sie behalten diese Fähigkeit mehrere Tage. (Philos. Mag. **49**. 1—14. [Januar] Montreal.) BODLÄNDER.

Meyer Wildermann, *Über die wahre und scheinbare Gefriertemperatur und die Gefriermethoden.* Es werden die Bedingungen diskutiert, unter denen richtige Werte erhalten werden. (Z. physik. Ch. **30**. 579—85. 30/12. 1899. London.) BODL.

O. Wiedeburg, *Zur Diffusionstheorie.* Im Anschlufs an die Berechnungen von BOSE (Z. physik. Ch. **29**. 658; C. **99**. II. 743) stellt der Vf. eine Formel auf, nach der man aus Beobachtungen an konzentrierteren Lsgg. von Elektrolyten auch die Beweglichkeit der undissociierten Moleküle berechnen kann. (Z. physik. Ch. **30**. 586 bis 592. 30/12. 1899. Leipzig.) BODLÄNDER.

Rud. Wegscheider, *Zur Kinetik der Reaktionen mit Nebenwirkungen.* Als Rkk. mit Nebenwirkungen bezeichnet OSTWALD solche, bei denen die reagierenden Stoffe statt nach einer einzigen nach mehreren chemischen Formeln reagieren, oder bei denen statt eines einzigen Prod. oder einer einzigen Klasse zusammengehöriger Prodd. mehrere entstehen. Es wird die Theorie der Geschwindigkeit solcher Rkk. diskutiert. (Z. physik. Ch. **30**. 593—600. 30/12. 1899. Wien.) BODLÄNDER.

Ernst Cohen u. **C. van Eijk**, *Physikalisch-chemische Studien am Zinn.* (Erste Mitteilung.) Es liegen seit 1851 zahlreiche Mitteilungen darüber vor, dafs, meist nach starken Frösten, Zinn ohne erkennbare äufsere Ursache in ein graues Pulver zerfallen sei. Eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung war bisher nicht gefunden worden. Die Desaggregation des weifsen Zinns in graues ist eine durch Kälte hervorgerufene, durch Wärme umkehrbare Erscheinung. Die Umwandlungstemperatur liefs sich auf elektrischem u. auf dilatometrischem Wege bestimmen. Für die erstere Bestimmung wurde graues Zinn um zwei Platinelektroden eines mit Pinksalzlsg. gefüllten H-förmigen Elementes geschichtet, u. das an der einen Elektrode befindliche graue Zinn wurde durch Eintauchen des einen Rohres in w. W. in weifses Zinn verwandelt. Darauf wurden beide Schenkel auf gleiche Temperatur gebracht, u. die elektro-

motorische Kraft des Elementes wurde bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Sie war bei 20° Null. Die gleiche Umwandlungstemperatur ergab sich auch dilatometrisch. Es befindet sich also alles Zinn bei gewöhnlicher Temperatur, aufser an warmen Tagen, im metastabilen Zustande. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des weifsen Zinns in graues ist aber sehr gering. Sie nimmt zu, wenn die Temperatur fällt, aber nur bis zu einem bei —48° liegenden Maximum, um bei tieferer Temperatur wieder abzunehmen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt unterhalb 20° die Umwandlung in graues Zinn schnell bei Berührung mit einer Pinksalzlsg. oder mit grauem Zinn oder bei gleichzeitiger Berührung mit Pinksalzlsg. und grauem Zinn. Es lassen sich auf Grund dieser Unterss. die bisher vorliegenden Beobachtungen gut deuten. (Z. physik. Ch. **30**. 601—22. 30/12. 1899. Amsterdam.) Bodländer.

Ernst Cohen, *Eine neue Art Umwandlungselemente (sechste Arb.)* Das in der vorigen Abhandlung beschriebene Element graues Zinn (Zinnsalzlsg.) weifses Zinn repräsentiert eine neue Art von Umwandlungselementen. Das weifse Zinn hat unter 20° eine gröfsere Lösungstension als das graue. Das Verhältnis beider Lösungstensionen Pw : Pg ist bei:

5	10	15	20°
1,067	1,043	1,017	1,000

Es mufs deshalb unter 20° weifses Zinn aus einer Lsg. von Zinnsalz graues Zinn ausfällen. Darauf beruht die schnelle Umwandlung des weifsen Zinns in graues in Berührung mit der Lösung. Es wird eine Formel aufgestellt, nach welcher die Änderung der elektromotorischen Kraft dieses Umwandlungselementes mit dem Druck sich aus den D. der beiden Zinnmodifikationen berechnen läfst. Diese Formel wird vom Vf. experimentell geprüft werden. (Z. physik. Ch. **30**. 623—27. 30/12. 1899. Amsterdam.) Bodländer.

Stanislaw Tolloczko, *Antimontrichlorid in der Kryoskopie.* Um die Hypothese von Brühl über die Ursache der dissocierenden Kraft des Lösungsmittels zu prüfen, wurde das Verhalten des Antimontrichlorids als Lösungsmittel untersucht. Es ergab sich für Lsgg. von Xylol, Anthracen, Diphenylmethan, Acetophenon u. Benzophenon normales Molekulargewicht, resp. die gleiche Molekulardepression 184. Die Schmelzwärme des Antimontrichlorids ist nicht bekannt. Für Chlorkalium und Bromkalium ergab sich eine mit wachsender Verdünnung zunehmende Dissociation. Sie beträgt für Chlorkalium zwischen 0,24 und 0,99 g in 100 g $SbCl_3$ 0,27 bis 0,13, für Bromkalium zwischen 0,2 u. 1,6 g 0,69 bis 0,34. — Wegen der grofsen Molekulardepression kann Antimontrichlorid als geeignetes kryoskopisches Lösungsmittel für organische Stoffe bezeichnet werden. (Z. physik. Ch. **30**. 705—10. 30/12. 1899. Tarnopol. Galizien.) Bodländer.

J. G. Mac Gregor, *Über die Ermittelung der Ionisation komplexer Lösungen gegebener Konzentration und das umgekehrte Problem.* Die vom Vf. früher (Philos. Mag. **45**. 151; C. **98**. I. 547) angegebene Methode zur Berechnung der Dissociation einer Lsg. zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion beruht auf der Annahme, dafs die Dissociation nicht geändert wird, wenn zwei Lsgg. von gleichem Dissociationsgrade gemischt werden. Es kommt darauf an, für die gemischte Lsg. das Verhältnis der Volume der einfachen Lsgg. von gleicher Dissociation zu ermitteln, deren Mischung die komplexe Lsg. ergeben, u. entweder die Dissociation in der gemischten Lsg. aus deren Zus. oder die Zus. einer gemischten Lsg. zu berechnen, die einen gegebenen Dissociationsgrad besitzt. Die Art der Abhängigkeit der Dissociation von der Verdünnung wird dabei als rein empirisch für jedes einfache Salz gegeben angesehen. Die Funktion ist jedenfalls so kompliziert, dafs eine arithmetische Auswertung unmöglich erscheint.

Es wird in dieser Abhandlung eine neue, im wesentlichen graphische, Methode angegeben, durch die die Lsg. beider Aufgaben gelingt. Die Methode wird verglichen mit der von SCHRADER (Diss. Berlin; C. **97**. II. 7) angegebenen. Es zeigt sich, dafs die Methode des Vf.'s gröfseren Anschlufs an die Beobachtungen gestattet. Die Methode von MAC KAY (Proc. R. S. Edinburgh **22**. 502) beruht auf der Annahme von ARRHENIUS, dafs die Dissociation der gemischten Lsg. gleich der Dissociation der Lsg. jeder der Komponenten von gleicher Konzentration ist. Die Methode giebt gute Resultate ist aber nicht einfacher als die des Vf.'s. (Transact. of the Nova Scotian Inst. of Sc. **10**. 67—78. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

James Barnes, *Über Leitfähigkeit, spezifisches Gewicht u. Oberflächenspannung wässeriger Lösungen von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat.* Die von MAC GREGOR (vgl. vorstehende Mitteilung) angegebene Methode zur Berechnung der Leitfähigkeit und anderer Eigenschaften wss. Legg. von zwei Elektrolyten wurde an Legg. von Kaliumchlorid u. Kaliumsulfat geprüft. Die angewandten experimentellen Methoden werden beschrieben. Es lassen sich die Leitfähigkeit, D. u. Oberflächenspannungen der gemischten Legg. innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler aus den Eigenschaften der Legg. der reinen Salze berechnen. (Transact of the Nova Scotian Inst. of Sc. **10**. 49—66. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Ad. Vandenberghe, *Beitrag zum Studium der Dissociation der gelösten Körper. (I. Mitteilung.)* Die mit Hilfe der kryoskopischen und ebullioskopischen Methode gefundenen Molekulargewichte stimmen nicht immer mit der Theorie überein. Zuweilen sind die Werte zu niedrig infolge von Dissociation, zuweilen zu hoch infolge von Association der Moleküle. Vf. hat nun Untersuchungen darüber angestellt, ob diese Erscheinungen den SAINT-CLAIRE-DEVILLE'schen Gesetzen der Dissociation folgen, speziell ob die Temperatur und Konzentration von Einflufs hierbei ist. Um zu vergleichbaren Werten zu gelangen, ist es nötig, Auflösungsmittel von gleicher chemischer Funktion zu nehmen. Vf. hat danach auf ebullioskopischem Wege die Molekulargewichte von Pikrinsäure, Naphtalin und Harnstoff in Legg. von Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol bestimmt. Die Tabellen Vf.'s zeigen, dafs mit dem K. des Lösungsmittels die Dissociation zunimmt, u. dafs andererseits mit der Konzentration die Association zunimmt. (Bull. Acad. med. Belgique [3] **37**. 657—79. 16/1.) MUHLERT.

Wilhelm Vaubel, *Über die chemische Affinität.* Der Vf. nimmt an, dafs sich die in der Wärmetönung gemessene Affinität zusammensetze aus einem Gliede, das der Gravität vergleichbar und den reagierenden MM. proportional ist, der Gravitoaffinität und der als Elektroaffinität bezeichneten Differenz gegen die Gesamtwärme. Nur die Gravitoaffinität, deren konstanter Faktor 1,122 ist, kommt bei solchen Rkk. in Betracht, bei denen dies gerade stimmt, nämlich der Dissociation des Joddampfes, des Stickstofftetroxyds, dem Zerfall des Quecksilber- und Kupferoxyduls in Oxyd u. Metall und der Fällung der Silberhaloide. Wenn die Gravitoaffinität nicht ausreicht, wird auch noch die Elektroaffinität hinzugezogen; wodurch sich die Rkk. mit blofser Gravito- von solchen mit gemischter Gravito- und Elektroaffinität prinzipiell unterscheiden, wird nicht angegeben. Es werden Berechnungen angeführt, nach denen die aus der Wärmetönung berechnete Elektroaffinität mit den gefundenen Zersetzungsspannungen in Einklang stehen. Bei der in früheren Arbeiten vorgenommenen Berechnung der Neutralisationswärme ist dem Vf. ein Fehler unterlaufen. (Chem.-Ztg. **24**. 35—36. 17/1.) BODLÄNDER.

Köthner, *Über selbststrahlende Materie.* Es handelt sich hier um eine Zusammenstellung der mit diesem Gegenstand in Zusammenhang stehenden Arbeiten von BECQUEREL, P. u. S. CURIE, DEBIERNE, DEMARÇAY, GIESEL, ELSTER und GEITEL, CROOKES, G. C. SCHMIDT, DE HAËN und BEHRENDSEN, über die zum gröfsten Teil

bereits an anderer Stelle (C. **98**. II. 572; **99**. I. 4; II. 511; **1900**. 1. 3. 4. 84. 85 u. 161) referiert worden ist. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 81—85. 23/1.) Düsterbehn.

H. Le Chatelier, *Anwendung der Phasenregel auf Legierungen und auf Gesteine.* Als Beispiel für die aus der Phasenregel zu ziehenden Schlüsse führt der Vf. das Verhalten des aus Eisen und Kohlenstoff bestehenden Systems an. Bei gewöhnlicher Temperatur u. gewöhnlichem Druck ist ein System stabil (*monovariant*), wenn zwei Stoffe in zwei festen oder flüssigen Phasen vorhanden sind. Sind bei gewöhnlichem Druck zwei Stoffe in drei festen oder flüssigen Phasen vorhanden, so ist das System nur bei einer bestimmten Temperatur stabil (*invariant*), während ein System aus einer festen Phase und zwei Stoffen *divariant* ist, d. h. seine Zus. und seine Temperatur unabhängig voneinander ändern kann.

Divariant ist geschmolzenes Gufseisen, monovariant ist das System aus geschmolzenem Gufseisen und festem Graphit, da bei jeder Temperatur die Zus. der fl. Lsg. bestimmt ist. Das System flüssiges Gufseisen, Graphit, feste Lsg. von Kohlenstoff in Eisen, hat eine Phase mehr als Bestandteile, ist also invariant und existiert im Gleichgewicht nur bei einer bestimmten Temperatur — 1150° — und bestimmter Zus. der Phasen, nämlich 3% C für die fl., 1,5% C für die feste Lsg. von Kohlenstoff in Eisen. Bei Wärmeentziehung bleibt die Temperatur konstant, bis die fl. Phase verschwunden ist. Es entsteht ein monovariantes System, zusammengesetzt aus Graphit und der festen Kohlenstofflsg., deren Zus. bei jeder Temperatur bestimmt ist (Austinit, Martensit, Troostit).

Bei 700° zerfällt die feste Lsg. von Kohlenstoff in reines Eisen u. Graphit; bei dieser Temperatur existieren noch drei Phasen, reines Eisen, feste Lsg., Graphit. Das invariante System kann nur bei bestimmter Temperatur bestehen und geht in das monovariante System Graphit und reines Eisen über, das allein von 700° bis zur gewöhnlichen Temperatur stabil ist. Ebenso wie ein System aus zwei Stoffen in zwei Phasen bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist, ist ein System aus drei Stoffen in drei Phasen stabil. (Es wird immer die Gasphase aufser Betracht gelassen.) Als Beispiel wird der aus drei Stoffen: Kiesels., Thonerde, Kali und drei Phasen: Quarz, Feldspat, Glimmer bestehende Granit angeführt.

Ist die Anzahl der Phasen gröfser als der Phasenregel entspricht, so ist die Reihe der Umwandlungen, durch die das System entstanden ist, nicht umkehrbar, d. h. dieses ist nicht im Gleichgewicht. Schnell gekühltes Gufseisen enthält drei Phasen Eisen, Graphit und Cementit Fe_3C. Dieser Zustand ist unbeständig, u. man kann durch Erwärmen (bei der Herstellung von schmiedbarem Gufs) den Cementit zum Verschwinden bringen. Solche unbeständigen Systeme können aufser durch schnelle Abkühlung auch dadurch entstehen, dafs eine bei höherer Temperatur beständige feste Phase von einer anderen festen Phase umschlossen wird und nicht in Rk. treten kann. So enthalten Legierungen von Kupfer und Kadmium neben dem reinen Kadmium und einer Verb. mit Kupfer als dritte Phase reines Kupfer, welches bei höherer Temperatur beständig ist u bei gewöhnlicher Temperatur mit dem reinen Kadmium reagieren müfste, wenn es nicht von der Verb. umhüllt wäre. Die Konstitution und Eigenschaften solcher instabiler Legierungen sind in hohem Grade von ihrer Vorgeschichte abhängig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 85—87.) Bodl.

Anorganische Chemie.

L. Aronstein u. S. H. Meihuizen, *Untersuchungen über das Molekulargewicht des Schwefels nach der Siedepunktsmethode.* Die Vff. geben eine ausführliche Beschreibung der Versuche, auf Grund deren sie zu den Ergebnissen gelangt sind, über die (Verh. d. Kon. Akad. v. Wetensch; C. **98**. II. 1194) berichtet worden ist.

Schwefel hat unterhalb wie oberhalb seines Umwandlungs- oder Schmelzpunktes in Lsgg. das der Formel S_8 entsprechende Molekulargewicht. Das in Schwefelchlorür von ORNDORFF u. TERRASSE gefundene Molekulargewicht 64 ist falsch, da das Schwefelchlorür sich beim Kp. zersetzt, also ein durchaus ungeeignetes Lösungsmittel ist. (Archives néerland. sc. ex. et. nat. [2] **3**. 89—130. Delft.) BODLÄNDER.

Otto Bleier und **Leopold Kohn**, *Über die Dampfdichte des Schwefels*. Nach ihrer Methode der DD.-Bestimmung unter stark vermindertem Druck (Monatshefte f. Chemie **20**. 505. 800; C. **99**. II. 737) haben die Vff. jetzt feststellen können, daſs bei Erniedrigung der Temperatur von 310° auf 193° der Wert für die *Dampfdichte des Schwefels* von 7,44 langsam auf 7,85 steigt. Das undissociierte Schwefelmolekül besteht also in Dampfform aus acht Atomen. Näheres wird in den Wiener Monatsheften mitgeteilt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 50—51. 22/1. [4/1.] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.) STELZNER.

A. Bernthsen und **M. Bazlen**, *Zur Kenntnis der hydroschwefligen Säure*. Für das hydroschwefligsaure Na wird noch heute in den meisten Lehrbüchern der anorganischen Chemie die Formel $NaHSO_2$ gebraucht; daſs diese jedoch unrichtig ist, geht — trotzdem sie in einigen neueren Unterss. von PRUD'HOMME (Bull. Soc. ind. Mulhouse **70**. 216; C. **1900**. I. 91) und GROSSMANN (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 1109; **18**. 452. 453; C. **99**. I. 507; II. 236. 237) wiederum in Vorschlag gebracht worden ist — bereits aus den älteren Arbeiten von BERNTHSEN über dieses Salz (LIEBIG's Ann. **208**. 163; **211**. 292) hervor. Die Richtigkeit der BERNTHSEN'schen Formel $NaSO_2$, bezw. $Na_2S_2O_4$ muſs jedoch jetzt als ganz sichergestellt gelten, nachdem von NABL (Monatshefte f. Chemie **20**. 679; C. **99**. II. 819) das Zinksalz und von den Vff. das Na-Salz der hydroschwefligen S. in fester Form dargestellt und analysiert werden konnten. Die Bereitung des letzteren Salzes, welches für die Indigofärberei von Wichtigkeit ist, gelingt mit guter Ausbeute nach folgendem, von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zum Patent angemeldeten Verf., das die Gleichung:

$$2NaHSO_3 + SO_2 + Zn = Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + H_2O$$

schematisch wiedergiebt. In eine mit der genügenden Menge SO_2 versehene Lösung von Na-Disulfit trägt man Zinkstaub ein, fügt nach beendigter Reduktion hinreichend Kalkmilch zu, um das Zink und die schweflige S. zu fällen, und salzt mit NaCl die nicht zu verd. Fl. aus. Die w., unter Luftabschluſs filtrierte Lsg. scheidet dann dünne, glasglänzende, bis $1^1/_2$ cm groſse Prismen der Zus. $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$ ab. Das trockene Salz verwittert und oxydiert sich an der Luft nur langsam; bei beginnender Rotglut schm. es u. brennt mit blauer Flamme unter Entw. von SO_2. — Die Angabe von GROSSMANN (l. c.), daſs neutrale u. saure Salze der hydroschwefligen S. existieren sollen, ist irrtümlich; die bei der Einw. von Zn auf $NaHSO_3$ resultierende Fl. ist nicht sauer und braucht keine bestimmte Menge Alkali zur Neutralisation; gleich der erste Tropfen Alkali fällt aus ihr $Zn(OH)_2$; auch läſst sich aus dem neutralen kein saures Salz gewinnen; schon die geringste Menge von S. zers. das Dinatriumsalz unter Abspaltung freier hydroschwefliger S., welche alsbald unter Abscheidung von Schwefel zerfällt. — Bei seiner Oxydation geht das Salz $Na_2S_2O_4$ in pyroschwefligsaures Natrium, $Na_2S_2O_5$, über, welches an der Luft SO_2 verliert und zur völligen Neutralisation 2 Mol.-Gew. Ätznatron erfordert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 126—32. 22/1. [8/1.] Chem. Lab. d. Badischen Anilin- und Sodafabrik. Ludwigshafen a/Rh.) STELZNER.

A. Sieverts. *Zur Kenntnis der elektrolytischen Herstellung von Hypochloriten*. Aus der von FÖRSTER entwickelten Theorie folgt, daſs die Ausbeute an Hypochlorit um so gröſser ist, je höher die Stromdichte ist. Hiermit stehen nur die Ergebnisse der Versuche von SCHOOP (Z. f. Elektrochemie **2**. 209—27; C. **95**. II. 581. 697) im

Widerspruch, nach welchen bei der Elektrolyse fliefsender 5%iger Chlorcalcium- und 3%iger Chlornatriumlösungen die Hypochloritausbeuten mit steigender Stromdichte fielen. Vers. des Vf.'s ergaben, dafs auch bei bewegten Elektrolyten die Ausbeute an Hypochlorit mit der Stromdichte wächst. Das Gleiche ergab sich auch, als bei den Verss. die Anordnung von SCHOOP innegehalten wurde. Es wurde ferner der Gehalt der elektrolytisch hergestellten Bleichlaugen an freier unterchloriger S. bestimmt, wobei auch die bleichende Wirkung der Laugen unters. wurde. Es beruht, wie FÖRSTER und BISCHOFF vermutet hatten, die besonders hohe Bleichwirkung elektrolytisch dargestellter Bleichlaugen auf ihren Gehalt an freier unterchloriger S. Dieser u. die Bleichwirkung ist in Chlorcalciumlsgg. gröfser als in Chloralkalien. In ersterer ist etwa die Hälfte der unterchlorigen S. im freien Zustande vorhanden, während freies Chlor fast völlig fehlt. Auch das Verhalten der Lsgg. bei der Aufbewahrung wurde untersucht. In den Lsgg. der Alkalisalze ist die unterchlorige S. am beständigsten. In den aus Chlorcalcium erhaltenen Bleichflüssigkeiten entsteht aus dem Hypochlorit durch die Einw. der freien unterchlorigen S. Chlorat. In Lsgg. von Chlormagnesium entsteht sehr viel freies Chlor. Diese Lsgg. sind am wenigsten beständig. (Z. f. Elektrochemie **6**. 364—70. 374—78. 4/1. 11/1. Dresden.) BODLÄNDER.

G. von Knorre und **K. Arndt**, *Über die Oxydation des Hydroxylamins.* Die Vff. haben das Verhalten wss. Hydroxylaminlsgg. gegen folgende Oxydationsmittel untersucht: Eisenoxydsalze, Mangansuperoxydhydrat, $KMnO_4$, Chromsäure, Vanadinsäure, Kupfersalze, $HgCl_2$ und Kaliumpersulfat; sie fanden, dafs sich hierbei als Hauptprod. *Stickoxydul* bildet, dem oft *Stickoxyd* beigemengt ist; nur bei Anwendung von Vanadinsäure entstand ganz vorwiegend *Stickstoff*; in der Lsg. liefsen sich fast immer *Salpetersäure* oder *salpetrige Säure* nachweisen. Die relativen Mengen der einzelnen Prodd. wechselten mit der Art des Oxydationsmittels, den Konzentrationen der Lsgg. etc.; die quantitative Analyse der Gasgemische wurde nach dem von den Vff. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2136; C. **99**. II. 681) beschriebenen Verf. durchgeführt. — Aus dem reichen experimentellen Material der Abhandlung sei hervorgehoben, dafs sich *Salpetersäure* neben *Hydroxylamin* nach dem Verf. von SCHULZE-TIEMANN annähernd bestimmen läfst, wenn man dafür sorgt, dafs sehr viel $FeCl_2$ u. nur wenig freie Salzsäure in der Fl. vorhanden ist; alsdann enthält das entwickelte NO nur Spuren von N_2O. — Die von HOFMANN u. KÜSPERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 64; C. **98**. I. 479) empfohlene Bestimmung des Hydroxylamins mittels Vanadinsäure und Schwefelsäure scheint in ihren Resultaten von der Beschaffenheit der Vanadinsäure aufserordentlich abhängig zu sein; bei Verwendung käuflicher Säure erhielten die Vff. statt reinen Stickstoffs Gemenge von N mit 31, bezw. 25% N_2O; auch nach sorgfältigstem Reinigen der Vanadinsäure waren dem N noch 8% N_2O beigemischt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 30—42. 22/1. [22/12. 1899.] Elektrochem. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule. Charlottenburg.) STELZNER.

G. Martin, *Der Einflufs des Wassers auf die Verbrennung des Kohlenoxyds. Ein Beweis für „Kontaktwirkung“.* Vf. erörtert die sich bei der Verbrennung des CO in Ggw. von W. abspielende Rk. unter besonderer Berücksichtigung der Gaskinetik. Er verwirft die DIXON'sche Theorie, die in den beiden folgenden Gleichungen:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

zum Ausdruck kommt, und schliefst sich der von TRAUBE vertretenen Ansicht über den Verlauf der Oxydation bei niedriger Temperatur an, nach der die Rk. in folgender Weise vor sich gehen würde:

$$CO + OH_2 + O_2 = CO_2 + H_2O_2,$$
$$CO + H_2O_2 = CO_2 + H_2O.$$

Ist Wasserdampf im Überschuſs und genügend O zur Verbrennun g vorhanden so ist folgender Reaktionsverlauf der wahrscheinliche:

$$\begin{array}{c|c|c} CO & OH_2 & O_2 \\ CO & OH_2 & O_2 \end{array} = \begin{array}{c|c|c} CO_2 & H_2O & \\ CO_2 & H_2O & \end{array} O_2.$$

In dem Maſse jedoch, wie der O verschwindet, kommt die Rk.:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

zur Geltung. Da die erstere Rk. mit geringerem Energieaufwand sich vollzieht, so ist anzunehmen, daſs die Verbrennung in der Hauptsache im Sinne dieser Gleichung verläuft. Bei höherer Temperatur ist die B. von H_2O_2 wegen der auſserordentlichen Beweglichkeit der Atome zwar ausgeschlossen, doch ist die Tendenz zur B. immer vorhanden. Es dürfte vorübergehend eine zur B. des H_2O_2 neigende Anordnung der Atome eintreten, aber aus dem erwähnten Grunde sofort eine Trennung in $2H_2O$ und O_2 erfolgen. (Chem. News **81**. 25—27. 19/1. Bristol. Merchant Venturers Techn. Coll.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Vaubel, *Über das Kohlenstoffmolekül und die vermeintliche negative Bildungswärme verschiedener Kohlenstoffverbindungen.* Der Vf. hält es nicht für ausgeschlossen, daſs der Schmelzpunkt der Kohle bei 2000° liegt, und daſs die Moleküle des gasförmigen Kohlenstoffes einatomig seien. Darauf und auf die TROUTON'sche Regel basiert er eine Molekulargewichtsbestimmung des flüssigen Kohlenstoffs, die für — flüssigen (?) — Diamant die Formel $C_{27,7}$ ergiebt. Daraus wird dann weiter in dem gleich gut begründete Annahmen der Berechnung zu Grunde gelegt werden, für den amorphen Kohlenstoff die Formel C_{24} und für seine B. aus Einzelatomen die Wärme 323 cal. erhalten. Zieht man diesen Wert und die auf ähnlichem Wege erhaltene Dissociationswärme des Wasserstoffmoleküls in Betracht, so ergeben sich für alle Verbb. des Kohlenstoffs positive Bildungswärmen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 60—63.) BODLÄNDER.

Henri Mouraour, *Zur Einwirkung des Magnesiums auf Salzlösungen.* Nicht nur mit den Lsgg. seiner eigenen Salze (vgl. G. LEMOINE, C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 291; C. **99**. II. 516), sondern auch mit einer Reihe von anderen Salzen entwickelt Magnesium in lebhafter Weise Wasserstoff. Bei der Einw. von pulverigem Mg auf die Lsgg. verschiedener Salze erhielt Vf. folgende Resultate:

Ammoniumcarbonat	starke Entw. von H
Ammoniumchlorid	„ „ „ „
Ammoniumoxalat	„ „ „ „
Ammoniumsulfid	„ „ „ „
Ammoniumfluorid	keine „ „ „
Natriumcarbonat	sehr starke Entw. von H
Natriumphosphat	sehr schwache Entw. von H
Natriumacetat	ziemlich starke Entw. von H
Borax	starke Entw. von H
Seignettesalz	schwache Entw. von H
Natriumnitrit	sehr langsame Entw.
Natriumthiosulfat	„ „ „
Kaliumferrocyanid	sehr schwache Entw.
KCl	„ „ „
$BaCl_2$	sehr schwache Entw. von H
$CaCl_2$	(sehr schwache Entw. von H)
S_2Cl_2	schwache Entw.
Alaun	starke Entw. von H.
Chromalaun	(starke Entw. von H.)

Diese leichtere Zers. des W. in Ggw. fremder Salze, welche aber nicht in Rk. treten, ist schwer erklärlich. Wahrscheinlich lösen die Salzlsgg. die Magnesia, welche bei ihrer B. an der Oberfläche des Mg die weitere Einw. des W. hindern würde, immer wieder auf.

Mit obigen Rkk. kann die Einw. des Mg auf Lsgg. von Zinn-, Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Kobaltsalzen verglichen werden. Aufser der Ausfällung des gel. Metalles findet hierbei eine starke Entw. von H statt, welche zweifellos infolge einer sekundären Einw. des Mg auf das W. erfolgt. In diesem Falle ist eine Erklärung der Erscheinung schwierig, denn es ist sehr wenig wahrscheinlich, dafs das Blei- oder Zinnsalz die Lsg. der Magnesia begünstigen sollten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 140—41. [15/1.*].) Hesse.

C. Benedicks, *Beiträge zur Kenntnis des Gadoliniums.* In der Einleitung giebt Vf. zunächst einen historischen Überblick über die mit der Entdeckung des Gd in Zusammenhang stehenden Arbeiten von Marignac, Lecoq de Boisbaudran u. Bettendorff. Bezüglich der zur Reindarst. des Materials von diesen u. anderen Autoren benutzten Trennungsmethoden bemerkt Vf., dafs nach seinen Erfahrungen die Demarçay'sche Fraktionierungsmethode das beste Resultat liefere. Das Verf. besteht darin, dafs man nach der Entfernung der schwächeren Basen durch partielle Nitratabtreibungen das rohe Gadoliniumnitrat aus konz. HNO_3 fraktioniert krystallisiert und, nachdem das Material ziemlich rein geworden ist, partielle Fällungen mit k., verd. NH_3 ausführt. Hierbei geht die Terbium- und Samariumerde in die ersten Fällungen; in den letzten erhält man zuerst ein schwach gelb gefärbtes und dann ein fast rein weifses Gadoliniumoxyd. Geringe Mengen etwa noch vorhandenen Didyms werden am besten durch eine Reihe neuer Nitratkrystallisationen entfernt. — Von einer genauen Neubestimmung des Atomgewichts hat Vf. Abstand genommen und den abgerundeten Wert 156 bei seinen Berechnungen benutzt. — Vf. erörtert sodann die Frage nach der Einheitlichkeit des Gd.

Verbb. des Gd. *Gadoliniumoxyd*, Gd_2O_3, weifses, ziemlich hygroskopisches, in SS. ll. Pulver, zieht rasch CO_2 aus der Luft an und wird beim Glühen im H-Strome nicht reduziert, D^{15}. 7,407, D^{16}. 7,405. *Gadoliniumhydroxyd* ist ein gallertartiger Nd., der rasch CO_2 absorbiert. — *Gadoliniumchlorid*, $GdCl_3 + 6H_2O$, gut krystallisierte, dick tafelförmig abgestumpfte, optisch einaxige, etwas hygroskopische, quadratische Doppelpyramiden, D. 2,424. — *Gadoliniumbromid*, $GdBr_3 + 6H_2O$, kleine, spitze, rhombische Tafeln, D. 2,844. — *Gadoliniumplatinchlorid*, $GdCl_3 + PtCl_4 + 10H_2O$, orangegelbe, prismatische, an der Luft ziemlich beständige Nadeln, D. 2,719. — *Gadoliniumgoldchlorid*, $GdCl_3 + AuCl_3 + 10H_2O$, schön ausgebildete, gelbe Tafeln, die über H_2SO_4 W. verlieren, D. 2,706. — *Gadoliniumplatocyanür*, $2Gd(CN)_3 + 3Pt(CN)_2 + 18H_2O$, prachtvolle, kirschrote, rhombische, an der Luft allmählich verwitternde und dabei gelb werdende Krystalle mit lebhaftem, grünem Metallglanz, D. 2,563. — *Gadoliniumnitrate:* 1. $Gd(NO_3)_3 + 6^1/_2H_2O$, erhalten aus neutraler Lsg., grofse, ll., asymmetrische Krystalle, D. 2,332. — 2. $Gd(NO_3)_3 + 5H_2O$, erhalten aus konz. HNO_3, sehr schön ausgebildete, an der Luft allmählich matt werdende Prismen von monosymmetrischem Aussehen, D. 2,406. — Aus einer über H_2SO_4 beinahe erstarrten Lsg. der Nitrate in Ammoniumnitratlsg. im Verhältnis $1Gd(NO_3)_3 : 2NH_4NO_3$ krystallisierten lange, haarfeine, äufserst zerfliefsliche Nadeln des *Gadoliniumammoniumnitrats* aus.

Gadoliniumsulfat, $Gd_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, sehr kleine, glänzende Krystalle, D. 3,010, Molekularvolum 247,2, D. des wasserfreien Sulfats 4,139; 100 Tle. W. von 0° lösen 3,98, von 9,3—10,6°, 3,33, von 14° 2,80, von 25° 2,4 u. von 34,4° 2,26 Tle. $Gd_2(SO_4)_3$. Wahrscheinlich besteht bei 9,3—10,6° ein Sulfat mit abweichendem Wassergehalt. — *Gadoliniumkaliumsulfat*, $Gd_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2H_2O$, krystallisierte aus einer Lsg.

des Sulfats in K_2SO_4-Lsg. im Verhältnis von $1 Gd_2(SO_4)_3 : 3 K_2SO_4$ bei Wasserbadtemperatur in Form großer, deutlich ausgebildeter Krystalle aus, D[16]. 3,503; in 100 ccm gesättigter K_2SO_4-Lsg. lösen sich 0,87—0,77 g Gd_2O_3. — *Gadoliniumselenate:* 1. $Gd_2(SeO_4)_3 + 10 H_2O$, erhalten bei gewöhnlicher Temperatur als große, wasserhelle, rasch verwitternde Prismen von monoklinischem Aussehen, D. 3,048. — 2. $Gd_2(SeO_4)_3 + 8 H_2O$, erhalten bei Wasserbadtemperatur als große, schöne, etwas perlmutterglänzende Krystalle, D. 3,309. D. des durch Erhitzen auf 130° wasserfrei gewordenen Selenates 4,175. — *Gadoliniumkaliumselenat,* $Gd_2(SeO_4)_3 + 3 K_2SeO_4 + 4 H_2O$, wurde bei Wasserbadtemperatur in Form mkr., feiner, in W. zll. Nadeln erhalten. — *Saures Gadoliniumselenit,* $Gd_2(SeO_3)_3 + H_2SeO_3 + 6 H_2O$, kleine, sphärisch angeordnete Nadeln, erhalten durch Fällen einer Lsg. von $Gd(CH_3COO)_3$ mit Na_2SeO_3 und H_2SeO_3. — Das *Gadoliniumhyposulfat,* eine strahlig krystallinische, äußerst zerfließliche Masse, ließ sich nicht analysieren. — *Gadoliniumäthylsulfat,* $Gd(C_2H_5SO_4)_3 + 9 H_2O$, durch doppelte Umsetzung von Gadoliniumsulfat und Bariumäthylsulfat erhalten, luftbeständige, über H_2SO_4 verwitternde, hexagonale Krystalle, die bei 115° $3 C_2H_5OH + 6 H_2O$ verlieren, D. 1,923. — *Gadoliniumvanadat,* $Gd_2O_3 \cdot 5 V_2O_5 + 26 H_2O$, erhalten durch Versetzen einer neutralen Gadoliniumnitratlsg. mit einer konz. Lsg. von Natriumdivanadat, Abfiltrieren des Nd. u. Krystallisierenlassen des Filtrates, einzelne oder gruppenweise angeordnete, gelbrote Prismen, D. 2,660.

Gadoliniumcarbonate: 1. $Gd(OH)(CO_3) + H_2O$, durch Einleiten von CO_2 in der Wärme in eine wss. Suspension von Gadoliniumhydroxyd, mkr., nicht zusammenhängende Nadeln, die, bei 100° getrocknet, 1 Mol. H_2O enthalten. — 2. $Gd_2(CO_3)_3 + 13 H_2O$ (?), durch länger fortgesetztes Einleiten von CO_2 erhalten, größere ovale Krystalle, deren Krystallwassergehalt bei 100° nicht konstant ist. — *Gadoliniumoxalat,* $Gd_2(C_2O_4)_3 + 10 H_2O$, feinkrystallinischer Nd., der bei 110° $6 H_2O$ verliert; 1 g Ammoniumoxalat, gel. in 38 g W., hält 0,00083 g Gd_2O_3 in Lsg. und 100 ccm n. H_2SO_4 zers. im Durchschnitt 0,1095 g $Gd_2(C_2O_4)_3$. — *Gadoliniumacetat,* $Gd(C_2H_3O_2)_3 + 4 H_2O$, swl., wasserhelle asymmetrische Krystalle, D. 1,611. — *Gadoliniumpropionat,* $Gd(C_3H_5O_2)_3 + 3 H_2O$, Krystallrinde aus mkr., rhombischen Schöpfchen. — Aus dieser Arbeit geht hervor, daß das Gd sich entschieden den Yttriummetallen anschließt, hingegen den Ceritmetallen weniger ähnelt. Die Salze weisen vollständige Analogie und Isomorphie mit denen des Y auf; besonders auffallend ist dies beim Platocyanür der Fall. Gd u. Sm bilden also keine intermediäre Gruppe. Betreffs der Stellung des Gd im periodischen System läßt sich etwas Bestimmtes noch nicht sagen; das Gd wird seinen Platz indessen sicher in der achten Horizontalreihe des MENDELEJEFF'schen Schemas haben. — Eine Reihe von krystallographischen Messungen vervollständigen die vorliegende Arbeit. (Z. anorg. Ch. 22. 393 bis 421. 10/1. [August 1899.] Upsala.) DÜSTERBEHN.

W. Muthmann u. R. Böhm, *Über ein neues Trennungsverfahren der Gadoliniterden und Darstellung reiner Yttria.* Die *neutralen Chromate* der seltenen Erden sind fast immer swl.; falls krystallisiert, entsprechen sie der Formel $R_2(CrO_4)_3 + nH_2O$, wobei n meist = 8 ist. Diese Salze bilden ein vorzügliches Material zur Trennung von Erdgemischen, u. zwar besonders dann, wenn man sie aus sehr verdd., in lebhafter Bewegung befindlichen Lsgg. der ll. Dichromate mit K-Chromat ausfällt. — Bei der *Fraktionierung der käuflichen Yttria* verfuhren die Vff. wie folgt: 40 g Oxyd wurden mit ca. 90 g CrO_3 verrieben u. in 1000 ccm W. eingetragen, wobei unter heftiger Rk. Lsg. zum Dichromat erfolgte. In diese Fl., welche in einer großen Retorte mit schräg aufwärts gerichtetem Hals bis nahe zum Sieden erhitzt war, wurde ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet und 10%ig. K_2CrO_4-Lsg. aus einer kalibrierten Flasche sehr langsam eingetropft. 250 ccm Chromatlsg., innerhalb 2 Stdn.

zugegeben, fällten dunkelbraune Chromate, aus welchen nur 1,1 g, weit dunkler, als das Ausgangsmaterial gefärbter Oxyde erhalten wurden. Diese Fraktion I enthielt viel *Erbinerde* (ca. 25 %); auch das *Didym*-Spektrum war wesentlich verstärkt. — Fraktion IIa, wie die erste gewonnen, bestand aus 34 g hellgelber Nädelchen; die intensiv rosa gefärbten Oxalate hinterliefsen 13,6 g Oxyd mit etwa 20 % Erbin; auch *Gadolinium* war reichlicher vorhanden. — Nachdem die Fl. auf 1 l eingedampft war, wurde Fraktion IIb entnommen; es fielen 10,5 g eines Chromatgemenges aus, welches sich aus gelben Nädelchen (wie IIa), orangeroten, dicken, flächenreichen, stark doppelbrechenden Prismen und glasglänzenden oliven Krusten zusammensetzte; letztere bildeten die Hauptmenge u. bestanden aus scheinbar regulären Oktaëdern mit schwacher Doppelbrechung. Die Oxyde, etwa 58 % der Chromate, unterschieden sich in Farbe und Erbingehalt kaum von denen aus IIa, doch war das Didymspektrum schwächer. — Fraktion III, mit 300 ccm 5 %ig. K_2CrO_4-Lsg. gewonnen, stellte ein Gemenge (17,6 g) der gelben Nädelchen u. orangefarbenen Prismen dar; Erbingehalt etwa 10 %; Didymlinien kaum noch sichtbar. — Fraktion IV (14,85 g) enthält nur wenig Erbin u. Gadolinium u. schon etwas *Yttria*, deren Chromat in den Fraktionen V u. VI fast rein ausgeschieden wurde. Die restierende, durch K_2CrO_4 nicht mehr fällbare Fl. gab mit NaOH einen schleimigen Nd., welcher MgO, CaO, Kiesels. und Spuren von Yttria enthielt. — Die aus V u. VI gewonnene Yttria war so rein, dafs sie zu Molekulargewichtsbestimmungen verwendet werden durfte. Hierzu wurde das stark geglühte Oxyd zunächst in Salpeters. gel. u. mit Oxals. gefällt; nach 4-maliger Wiederholung dieser Operation wurde die salpeters. Lsg. mit Schwefels. eingedampft u. das Sulfat schliefslich durch 15—20-stündiges Glühen im heftigsten Gebläsefeuer in das Oxyd umgewandelt. Es fanden sich für Y die Werte 90,12 u. 88,97; letzterer, welcher mit dem besten Material erhalten wurde, stimmt mit dem von CLEVE (C. r. de l'Acad. des sciences **95**. 1225) ermittelten — 89,02 — fast genau überein.

Die Vff. weisen darauf hin, dafs in der leicht ausführbaren pyknometrischen Bestimmung der D. ein ganz vorzügliches Mittel gegeben ist, um den Fortgang einer Fraktionierung zu verfolgen, bezw. um Aufschlufs über die Natur einer zu untersuchenden Erde zu gewinnen. Die D. der Yttria beträgt etwa 5, die des Erbins etwa 8,8 u. die des Ytterbins etwa 9,2. Bei der obigen Fraktionierung, bei welcher das Ausgangsmaterial die D. 5,62 hatte, sank die D. der einzelnen Fällungen von 6,06 auf 4,83. Die Erden mit grofsem Atomgewicht wurden also zuerst ausgeschieden. Aus ihren Verss. schliefsen die Vff. auf die Ggw. einer zweiten farblosen Erde in ihrem Yttriamaterial, die in den mehrfach erwähnten gelben Nadeln angereichert u. vielleicht Terbin oder Ytterbin sein dürfte.

Die neue Trennungsmethode, welche in der Yttriagruppe so aufserordentlich schnell zum Ziel führt, wurde mit Erfolg auch auf die *Ceritgruppe* übertragen. Aus den hier erzielten Resultaten teilen die Vff. bisher nur mit, dafs es auf diesem Wege leicht gelingt, das *Samarium* aus den Monazitoxyden abzuscheiden, u. dafs es ihnen möglich war, die *Zerlegbarkeit des Praseodyms* im Sinne von SCHOTTLÄNDER und BETTENDORF mit Sicherheit nachzuweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 42—49. 22/1. [3/1.] Anorgan. chem. Lab. d. Techn. Hochschule. München.) STELZNER.

W. R. Whitney, *Die Natur der Umwandlung von Violett in Grün in Lösungen von Chromsalzen.* Die von VENABLE und MILLER in ihrer Abhandlung über den gleichen Gegenstand (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 484—96; C. **98**. II. 470) in Bezug auf die Zus. der grünen Chromsulfatlsg. gezogenen Schlüsse hält Vf. für irrig. Der einzige, die von den genannten Autoren vertretene Ansicht experimentell stützende Vers. — Zusatz von NH_3 zu äquivalenten Mengen der violetten u. grünen Lsg. bis zum Eintritt einer bleibenden Trübung — hat, wie Vf. ausführt, keine Beweiskraft, da die violette Lsg. durch Alkalien sehr rasch in die grüne Lsg. umgewandelt wird.

Dagegen fand Vf. durch eigene Verss. die Beobachtungen RECOURA's (An. Ch. [7] 4. 494; C. 95. I. 872) bestätigt. Nach diesen spielt sich der Übergang der violetten in die grüne (Chromalaun-)Lsg. im Sinne folgender Gleichung ab:

$$2K_2SO_4Cr_2(SO_4)_3 + H_2O = 2K_2SO_4 + Cr_4O(SO_4)_4SO_4 + H_2SO_4.$$

Die grüne Lsg. enthält im Gegensatz zur violetten eine bedeutende Menge freier H_2SO_4 und zwar 1 Mol. auf 2 Mol. Chromisulfat. Die Hälfte der in der grünen Lsg. enthaltenen SO_4-Gruppen ist mit dem Cr zu einem komplexen Radikal verbunden und durch Bariumnitrat bei gewöhnlicher Temperatur nicht fällbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 1075—84. Dezember 1899. Lab. of the Massachusetts Inst. of Technology.) DÜSTERBEHN.

Hugo Bornträger, *Über die rasche Lösung von geglühtem Eisenoxyd in Salzsäure.* Selbst stark geglühtes Eisenoxyd löst sich spielend in HCl, wenn man eisenfreies MnO_2 zusetzt, also mit Hilfe des entstehenden Chlors. Königswasser löst dagegen geglühtes Eisenoxyd nicht vollständig auf. Stärker als dieses wirken Chlor ohne Salpetersäure, naszierender Wasserstoff, Br, J. Aus gleichem Grunde löst sich ein manganhaltiges Eisenerz besser als ein manganfreies. (Z. anal. Ch. 38. 774. Dezember [September] 1899. Hannover.) WOY.

Jan v. Zawidzki, *Über Rhodanatokobaltiake.* Im Anschluſs an die Abhandlung von A. WERNER (Z. anorg. Ch. 22. 91; C. 99. II. 986) teilt Vf. nachträglich seine Beobachtungen über den gleichen Gegenstand aus dem Jahre 1895 mit. Zur Darst. der Rhodanatokobaltiake wurden 10 g $CoCO_3$ in h., verd. HCl gel., die neutrale Lsg. mit 32 g NH_4CNS versetzt, auf 200 ccm aufgefüllt und nach Zusatz von NH_3 durch einen Luftstrom oxydiert. Das *Rhodanatokobaltamminchlorid* schied sich, wenn genügend NH_3 vorhanden war, in Form langer, gut ausgebildeter, aber sehr unbeständiger, dunkelgrüner bis schwarzer Nadeln ab, die sich in Essigs. mit purpurroter, auf Zusatz von HCl unter Abscheidung eines blauen Nd. in Blau übergehender Farbe lösten. Das in analoger Weise dargestellte *Rhodanatokobaltamminnitrat* war beständiger als das Chlorid, noch mehr das *Sulfat*, doch zers. sich diese Verbb. an der Luft nach einiger Zeit ebenfalls. (Z. anorg. Ch. 22. 422—23. 10/1. Leipzig. Physikal.-chem. Lab.) DÜSTERBEHN.

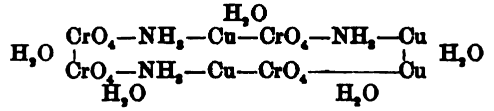
Pozzi-Escot, *Neue mikrochemische Reaktionen des Kupfers.* Behandelt man eine ammoniakal. Kupferjodidlsg. mit $(NH_4)J$ oder NaJ, so entsteht die Verb. $CuJ_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$. — Eine zers. Verb., deren Zus. nicht genau bestimmt wurde, welche aber wahrscheinlich die Formel $CuJ_4 \cdot 4NH_3$ hat, entsteht in folgender Weise: Die Kupferjodidlsg. wird mit so viel NH_3 versetzt, als zur Lsg. des Cu notwendig ist, das Gemisch wird auf 40° erwärmt und dann $(NH_4)J$ oder NaJ zugefügt. Die Lsg. wird dann gelbgrün und scheidet rhombische, braunschwarze Tafeln, vermischt mit gleichfarbigen, prismatischen Krystallen und manchmal mit orangefarbenen, orthorhombischen Tafeln, aus. Die B. dieser Krystalle kann sehr schön u. Mk. beobachtet werden. Innerhalb 10—40 Min. findet eine Änderung der Krystallform u. der Farbe der Krystalle statt. Man findet nach dieser Zeit nur kurze, dicke Tafeln von gelblichgrüner Farbe mit kupferfarbenem Metallreflex vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 90—91. [8/1.*].) HESSE.

C. Schuyten, *Über einen neuen Kupferchromammoniak-Typus.* Durch Einw. von NH_3 auf ein Gemisch von $CuSO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ in kalter wss. Lsg., oder durch Behandeln einer vom Überschuſs an NH_3 durch Stehenlassen an der Luft befreiten Lsg. von $Cu(OH)_2$ in NH_3 erhielt Vf. ein braunes, amorphes Pulver von der Zus. $4CuCrO_4 \cdot 3NH_3 \cdot 5H_2O$. Beim Erhitzen entwickelt die Substanz NH_3 und H_2O und

geringe Mengen von nitrosen Dämpfen. Es gelingt auch bei langem und starkem Erhitzen nicht, alles NH_3 und H_2O auszutreiben. Der Gleichung:

$$4CuCrO_4 \cdot 3NH_3 \cdot 5H_2O = 4CuO + 2Cr_2O_3 + NH_3 + 8H_2O + N_2 + O_3$$

würde ein Gewichtsverlust von 27,58 % entsprechen, während nur ein solcher von 22,92 % erreicht werden konnte. Der Körper löst sich in HCl mit gelber Farbe, H_2S giebt einen grauschwarzen Nd., der in HCl oder HNO_3 sich grün l. Im Filtrat giebt $(NH_4)_2S$ einen graugrünen Nd. [?$Cr(OH)_3$]. Die HCl-Lsg., mit A. gekocht, entwickelt keinen Aldehyd. Durch KOH findet beim Erwärmen Spaltung in CuO und K_2CrO_4 statt. In NH_3 l. es sich leicht mit grüner Farbe, organische Lösungsmittel l. es nicht. Leicht l. es sich in $AgNO_3$-Lsg. Die Struktur drückt Vf. durch folgende Formel aus:



(Bull. Acad. roy. Belgique [3] **37**. 649—56. 16/1.) Muhlert.

Marcel Guichard, *Über ein neues, krystallisiertes Molybdänsulfid.* Erhitzt man das krystallinische oder amorphe Molybdändisulfid im elektrischen Ofen 2—4 Min. lang mittels eines Stromes von 900 Amp. u. 50 Volt, so entsteht das krystallinische *Molybdänsesquisulfid*, Mo_2S_3, welches aus dem Reaktionsprod. durch Behandeln mit k. und verd. Königswasser isoliert wird; lange, stahlgraue Nadeln, D^{15}. 5,9, etwas härter als Molybdänit. Im Schwefeldampf auf Rotglut erhitzt, bildet das Sesquisulfid das Molybdändisulfid zurück. Erhitzt man das Sesquisulfid längere Zeit im elektrischen Ofen, so zers. es sich unter B. von geschmolzenem Molybdän. Vom Molybdäntrisulfid, MoS_3, ausgehend, kann man also nacheinander durch Erhitzen auf immer höhere Temperaturen zum Disulfid, MoS_2, zum Sesquisulfid, Mo_2S_3, und zum schwefelfreien Molybdän gelangen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 137—39. [15/1.*].) Hesse.

Charles Baskerville, *Über die allgemeine Verbreitung des Titans.* Über das V. von Titan im Mimeral- und Pflanzenreiche finden sich zahlreiche Angaben in der Litteratur, dagegen war dieses Element im Tierreiche bisher nicht aufgefunden worden. Vf. fand in Rindsknochen 0,0195, in Rindfleisch 0,013, in Menschenknochen Spuren und in Menschenfleisch 0,0325 % Titanoxyd. Ähnliche Beobachtungen haben auch J. L. Howe und C. E. Wait gemacht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1099 bis 1101. Dezember 1899. Univ. v. North Carolina.) Düsterbehn.

Eug. Demarçay, *Über das Vorkommen von Vanadium, Molybdän und Chrom in den Pflanzen.* Veranlaßt durch die Mitteilung von Gautier (S. 225) über das V. von As im Tierkörper, berichtet Vf. über den spektralanalytischen Nachweis von Va, Mo und Cr in der Asche der Fichte, Weinrebe, Eiche, Pappel, Weißbuche und Weißtanne. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 91—92. [8/1.*].) Hesse.

A. Miolati, *Zur Kenntnis des Platintetrachlorids.* In den beiden ersten Abschnitten der vorliegenden Abhandlung — Einleitung und Historisches — bespricht Vf. die den gleichen Gegenstand betreffenden Arbeiten von Norton (J. pr. Chem. [2] **2**. 469 und **5**. 365; C. **71**. 67 und **72**. 372), S. M. Jörgensen (J. pr. Chem. [2] **16**. 345; C. **78**. 212), F. Kohlrausch (Wiedemann's Ann. **63**. 423; C. **98**. I. 237), J. Wagner (Z. physik. Chem. **28**. 66; C. **99**. I. 584) und W. Hittorf und H. Sallowski (Z. physik. Ch. **28**. 546; C. **99**. I. 1057). — Die Leitfähigkeit der Lsgg.: Die elektrische Leitfähigkeit der wss. Lsgg. von Platintetrachlorid ist nicht konstant, sie ändert sich nicht nur rasch mit der Zeit, sondern die beob-

achteten Werte sind auch von der Verd. der ursprünglichen Lsg. abhängig. Es muſs daher die Geschwindigkeit, mit der die Messungen und Verdünnungen ausgeführt werden, einen groſsen Einfluſs auf die Resultate haben. Die niedrigsten Zahlen sind in diesem Fall die zuverlässigsten. Die bei möglichst rascher Ausführung der einzelnen Operationen erhaltenen Zahlen laufen speziell mit denen der selenigen S. ganz parallel, welch letztere sich in bezug auf Leitfähigkeit ganz wie eine einbasische S. verhält. Geht hieraus hervor, daſs sich die selenige S. in wss. Lsg. in die Ionen H und $HSeO_3$ spaltet, so muſs man auch für die in den Platintetrachloridlsgg. enthaltene S. H_2PtCl_4O oder $H_2PtCl_4(OH)_2$ eine primäre Spaltung in die Ionen H und $HPtCl_4O$, bezw. $HPtCl_4(OH)_2$ annehmen. Vf. ist geneigt, die Zunahme der Leitfähigkeit der Platintetrachloridlsgg. in Übereinstimmung mit J. Wagner durch eine Zers. des $PtCl_4$ in Chlorplatins. und ein chlorärmeres Prod. zu erklären.

Azidimetrie der Lsgg.: Die Ggw. einer S. in den wss. Lsgg. des $PtCl_4$ geht nicht nur aus den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, sondern auch aus dem Verhalten dieser Lsgg. gegen Ätzalkalien bei Anwesenheit von Indikatoren hervor. Setzt man zu einer Platintetrachloridlsg. etwas Phenolphtaleïn hinzu, so tritt der Farbenumschlag durch Natrolauge oder Barytw. dann ein, wenn auf 1 Mol. $PtCl_4$ nahezu 2 Äquivalente verbraucht sind. Eine scharfe Titrierung ist wegen der braungelben Farbe der Lsg. nicht möglich; der gleiche Übelstand verhindert auch Verss. mit Methylorange.

Die Neutralisation der Lsgg.: Um die bisherigen Resultate zu stützen, hat Vf. untersucht, wie sich die elektrische Leitfähigkeit von Lsgg. ändert, die stets dieselbe Menge $PtCl_4$, dagegen eine immer wachsende Menge einer Base enthalten und auf diese Weise durch die elektrische Leitfähigkeit den Gang der Neutralisation der in den Platintetrachloridlsgg. enthaltenen S. genau verfolgt. Die Ergebnisse dieser Unters., die in Tabellen und Kurvenbildern aufgezeichnet sind, lassen erkennen, daſs die fragliche S. sich wie eine zweibasische S. verhält, die nur eines der sauren H-Atome stark elektrolytisch abdissoziiert, während das andere schwach saure Eigenschaften besitzt.

Die Salze: Aus der Zus. des von Jörgensen dargestellten Silbersalzes muſste man für die freie S. die Formel $[PtCl_4(OH)_2]H_2$, bezw. für das bei 100° beständige Hydrat die Formel $(PtCl_4O)H_2$ oder $PtCl_4.H_2O$ ableiten. Vf. hat zur weiteren Charakterisierung dieser S. neue Salze darzustellen versucht, ohne indessen für die Formel neue, entscheidende Anhaltspunkte beibringen zu können. Alkalisalze lassen sich in fester Form nicht gewinnen, doch konnte die Existenz eines neutralen Na-Salzes in der Lsg. durch Leitfähigkeitsbestimmungen leicht nachgewiesen werden. Die Verss., ein Cu-, Zn- und Cd-Salz darzustellen, ergaben keine befriedigenden Resultate. Durch doppelte Umsetzung konnte ein Thallium- und ein Bleisalz erhalten werden, doch besaſsen diese keine n. Zus. Dem Thallosalz, einem chamoisgelben Pulver, kommt die Formel $Pt_2Cl_8Tl_3O_4H_5$ zu; es kann durch Vereinigung von je einem Mol. des neutralen und sauren Salzes $PtCl_4(OH)_2Tl_2 + PtCl_4(OH_2)_2TlH$ entstanden gedacht werden. Das Bleisalz, ein bräunlich gelbes Pulver, gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel $PtCl_4(OH)_2Pb + Pb(OH)_2$ stimmten. — Hieran schlieſsen sich einige allgemeine Betrachtungen. (Z. anorg. Ch. **22**. 445—65. 10/1. [September]. Rom. Chem. Inst.) Düsterbehn.

E. Leidié, *Über die Rhodicyanide.* In der folgenden Weise kann das Kaliumrhodicyanid, $Rh_2(CN)_{12}K_6$, dargestellt werden. Eine 25—30%ige KOH-Lsg. wird bis zur Sättigung mit frisch bereitetem Rhodiumsesquioxydhydrat versetzt und die Lsg. bis zum Beginn der Ausscheidung des Sesquioxyds mit W. versetzt. Dann wird die verd. Lsg. in überschüssige 20—25%ige Cyanwasserstoffsäure geschüttet und das Gemisch im verschlossenen Gefäſs bei Seite gestellt. Die sich polymerisierende CNH

wird abfiltriert und die Lsg. im Schwefelsäureexsikkator zur Krystallisation gestellt. Zuerst scheiden sich einige Krystalle von Cyankalium aus, welche abfiltriert werden. Aus den Laugen scheiden sich zunächst dunkelbraune, dann fast farblose Krystalle des Doppelcyanids aus. Diese hellgelben, monoklinen Prismen des Kaliumrhodicyanids sind wasserfrei und sll. in W. Das Doppelcyanid wird bei Einw. von konz. KOH zers., mit konz. HCl findet eine lebhafte Entw. von HCN statt, beim Kochen mit W. und Quecksilberoxyd entstehen KOH, $Hg(CN)_2$ und Rh_2O_3. Die krystallographische Unters. (**H. Dufet**) ergab das Resultat, daſs die Krystalle mit dem Ferricyanid, Kobalticyanid, Manganicyanid und dem Chromicyanid des Kaliums isomorph sind. Sie besitzen dieselben optischen Eigenschaften und dieselben Winkel, wie das Ferricyankalium. Die Parameterwerte des Kaliumrhodicyanids sind:

$$a : b : c = 1,2858 : 1 : 0,8109.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 87—90. [8/1.*] École norm. supér.) HESSE.

Organische Chemie.

Thomas Bayley, *Die Beziehung zwischen Siedepunkt und Schmelzpunkt bei den Kohlenwasserstoffen.* Wenn der Druck unter eine gewisse Gröſse — etwa 15 mm — gesunken ist, so steigt der Druck nur wenig bei Zunahme der Temperatur. Deshalb glaubt der Vf., den Kp. bei sehr niedrigem Druck als Siedepunkt im Vakuum bezeichnen zu können. Es werden vom Vf. Beziehungen zwischen dem so definierten „Siedepunkt im Vakuum" und dem F. in homologen Reihen aufgesucht. Da dieselben sehr wenig einfach sind, muſs wegen der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. (Chem. News **81**. 1—3. 5/1.) BODLÄNDER.

N. S. Kurnakow, *Über die Äthylenverbindung des Nickels.* (Z. anorg. Ch. **22**. 466—70. — C. **1900**. I. 9.) DÜSTERBEHN.

J. Lewkowitsch, *Zur Theorie des Verseifungsprozesses.* Die Frage, ob die Verseifung der Triglyceride, $C_3H_5(OR)_3$, durch Alkalien direkt zum Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, führt, oder ob intermediär Monoglyceride, $C_3H_5(OH)_2(OR)$, u. Diglyceride, $C_3H_5(OH)\cdot(OR)_2$, entstehen, ist von GEITEL (J. pr. Chem. [2] **55**. 429; C. **97**. II. 475) kürzlich auf physikalisch-chemischem Wege in letzterem Sinne beantwortet worden. Zum gleichen Resultat gelangte der Vf. durch Bestimmung derjenigen Mengen Essigs., welche partiell verseifte Fette (Talg, Cottonöl) aufzunehmen vermögen. Zur Beurteilung der gewonnenen, in einer gröſseren Zahl von Tabellen niedergelegten Resultate diente als Anhalt, daſs die *Acetylzahl* z. B. des Tristearins, wie auch der Stearinsäure = 0, die des Monostearins = 253,8 und die des Distearins = 84,2 sein muſs. Die Acetylverbb. wurden ferner zur Ermittelung der HEHNER'schen u. der Verseifungszahl verwertet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 89—99. 22/1. [8/1.].) STELZNER.

Leopold Kohn, *Einwirkung von Cyankalium auf aliphatische Aldehyde.* (II. vorläufige Mitteilung.) S. Monatshefte f. Chemie **19**. 519; C. **99**. I. 414. Festes KCN wirkt auf käufliche Formalinlsg. ziemlich heftig ein; wird nicht gekühlt und fortdauernd KCN eingetragen, so ist die Reaktionswärme so groſs, daſs das W. ins Sieden kommt, und die Masse verkohlt. Läſst man die Temperatur nicht über 30° steigen, so verschwindet nach Eintragen einer bestimmten Menge KCN (13 g auf 40 g Formalinlsg.) der Geruch nach Formaldehyd, u. die farblose, dicklich gewordene Fl. ist nun eine Lsg. von glykolsaurem Kalium u. Hexamethylentetramin: $10CH_2O + 4KCN + 2H_2O = (CH_2)_6N_4 + 4CH_2OH\cdot COOK$. Wahrscheinlich verläuft die Rk. so, daſs sich zunächst aus KCN und Formaldehyd ein Additionsprodukt $CN\cdot CH_2OK$ bildet, das durch W. zerlegt wird: $4CN\cdot CH_2OK + 8HOH = 4NH_3 +$

$4HOOC \cdot CH_2OK = KOOC \cdot CH_2OH$; das NH_3 giebt dann Veranlassung zur B. des Hexamethylentetramins. Es ist bisher nicht gelungen, das Additionsprodukt zu isolieren, auch dann nicht, als an Stelle des KCN eine Lösung von Cyancalcium verwendet wurde; bei Anwendung des letzteren scheidet sich eine sehr labile, kalkhaltige, aber N-freie Verb. ab, während die abfiltrierte Lsg. beim Stehen unter NH_3-Entw. glykolsauren Kalk ausfallen läfst.

Ob sich die Rk. zur Gehaltsbestimmung von Formalinlsgg. verwerten läfst, soll durch Verss. festgestellt werden; vielleicht kann sie zur Darst. von Glykols. benutzt werden. (Monatshefte f. Chemie **20**. 903—8. 16/1. [19/10.* 1899.] Wien. Lab. des Hofrats Lieben.) Helle.

Adolf Franke und **Leopold Kohn**, *Über Isobutylidenaceton und Abkömmlinge desselben.* Der B. des Isobutylidenacetons aus Isobutyraldehyd und Aceton geht diejenige eines aldolartigen Additionsprod. der Komponenten $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, voraus, aus dem durch Wasserabspaltung das Kondensationsprodukt entsteht; die Kondensation verläuft hier, wie überhaupt zwischen Fettaldehyd und Keton, in dem Sinne, dafs das Aldehyd- und nicht das Ketonsauerstoffatom reagiert: $R \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = R \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O$.

Isobutylidenaceton, $(CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$. B. durch Kondensation äquimolekularer Mengen Isobutyraldehyd u. Aceton mittels 10%iger NaOH. Farblose, sehr stark, anfangs nicht unangenehm, später widerlich riechende Fl., Kp_{750}. 157° (korr.), Kp_{18}. 51°. Giebt auffallenderweise, wie eine ganze Reihe ungesättigter Kondensationsprodd. aus Aldehyden oder Aldehyden und Ketonen, wahrscheinlich wegen Aufnahme von Sauerstoff u. Feuchtigkeit, nicht genau die für die Zus. berechneten Analysenwerte. Es nimmt genau 1 Mol. Br auf unter B. des *Dibromisobutylidenacetons*, $C_7H_{12}OBr_2$, einer dunkelgefärbten, zähen, nicht krystallisierenden Fl., die mit Wasserdämpfen flüchtig ist, sich aber bei der Dest. selbst im Vakuum unter HBr-Abspaltung zersetzt. Giebt sehr deutlich die Lieben'sche Jodoformrk. u. wird dementsprechend durch Brom und verd. KOH in *α-β-Isohexensäure (4-Methyl-Δ^2-pentensäure)*, $(CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot COOH$, übergeführt, deren Dibromadditionsprod. bei 125° schmolz.

Die Oxydation mit kalter 1%iger $KMnO_4$-Lsg. (3 At. O) verläuft in der Weise, dafs aus dem zunächst entstehenden Glykol $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_3$ sich wahrscheinlich der (nicht isolierte) Diketoalkohol $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_3$ bildet, der bei weiterer Oxydation Essigs. und *Isobutyrylameisensäure*, $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot COOH$ (Phenylhydrazon F. 137°), und aus dieser schliefslich Isobutters. liefert. Der unter den flüchtigen Oxydationsprodd. sich findende Isobutyraldehyd entsteht durch Zerfall der Isobutyrylameisens. bei der Wasserdampfdestillation. Aus diesem Oxydationsverlaufe ergiebt sich, dafs die Regel, wonach ungesättigte Verbb. bei der Oxydation an der Stelle der Doppelbindung zerfallen, nicht allgemein gültig ist.

Oxim des Isobutylidenacetons, $C_7H_{12} : NOH$. Farblose, wasserhelle, charakteristisch riechende Fl., Kp_{15}. 103°. Giebt bei Einw. von Acetanhydrid eine *Acetylverbindung*, $C_7H_{12} : NOCOCH_3$, wasserhelle Fl., Kp_{16}. 132°. Bei energischer Behandlung mit Acetanhydrid entsteht, jedenfalls infolge einer Beckmann'schen Umlagerung, ein gut krystallisierter, im Vakuum nicht destillierbarer Körper, F. 84°, der wohl entweder ein alkyliertes Acetamid, $[(CH_3)_2CH \cdot CH : CH]NH \cdot CO \cdot CH_3$, oder ein methyliertes Isohexensäureamid, $(CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NHCH_3$, ist.

Das bei der Kondensation von Isobutyraldehyd mit Aceton als Zwischenprodukt auftretende *Isobutyralaceton* (*2-Methylhexan-3-ol-5-on;* nach Claisen *Hydroisobutyrylaceton*), $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, bildet sich, wenn äquimolekulare Mengen reinen Isobutyraldehyds und Aceton nach mehrtägigem Stehen über gesättigter Pottaschelsg. nach und nach mit 10 ccm 10%iger NaOH versetzt werden; sobald Kon-

traktion der Ölschicht eintritt, wird das Öl abgehoben, gewaschen und im Vakuum fraktioniert. Ölige, zähe Fl. von fadem, an Isobutylidenaceton erinnernden Geruch; Kp_{16}. 90°. Spaltet beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck leicht W. ab u. geht in Isobutylidenaceton über; giebt die Jodoformrk. — *Oxim.* Dickes, schwach gelb gefärbtes Öl, Kp_{16}. 126—129°; zeigt keine Neigung, W. abzuspalten und ein Nitril zu geben. — *Phenylhydrazon,* rotbraunes Öl. (Monatshefte f. Chemie **20**. 876—902. 16/1. [19/10.* 1899.] Wien. Lab. des Hofrats LIEBEN.) HELLE.

A. J. J. Vandevelde, *Beitrag zum Studium der substituierten zweibasischen Säuren. Umwandlung eines Säurechlorids in Anhydrid unter dem Einflufs von Haloidsäuren.* Wie Verfasser früher (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **29**. 609) mitteilte, erhält man Anhydride zweibasischer substituierter SS., wenn man die entsprechenden Chloride mit Brom bei Ggw. von Fe oder $FeCl_3$ erhitzt. Vf. hat jetzt weiter die *Einwirkung von Br und Fe auf Succinylchlorid* untersucht. Es entsteht das Anhydrid der *Dibrommaleïnsäure* (I), F. 112°, K. 225°. Das bei der Gelegenheit dargestellte Ba-Salz der Dibrommaleïns. bildet in W. ll., durch A. fällbare glänzende Nadeln von der Zus. $C_4Br_2O_4Ba$. Bei *Einwirkung von Br und Fe auf Acetylchlorid* trat völlige Verharzung ein, Bildung von Dibrommaleïns. fand nicht statt. *Citracon und Mesaconsäure* geben *Bromcitraconsäureanhydrid* (II), F. 98°.

I. CBr—CO / ‖ >O / CBr—CO   II. C(CH_3)—CO / ‖ >O / CBr—CO   III. CCl—COCl / ‖ / CCl—COCl

Bei länger dauernder Einw. von Cl_2 und Fe auf Chlorfumarsäurechlorid bilden sich nebeneinander *Dichlormaleïnsäureanhydrid,* F. 119°, u. *Dichlormaleïnsäurechlorid* (III). Letzteres ist ein Öl, welches am besten durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird. K. 192—194°, von stechendem Geruch, in organischen Lösungsmitteln l. Abweichend von anderen Säurechloriden raucht es nicht an der Luft u. wird weder durch Kochen mit W., noch mit Alkali. zersetzt, wohl dagegen bei Einw. von alkoh. Kali. Dasselbe läfst sich auch durch Einw. von PCl_5 auf Dichlormaleïnsäureanhydrid darstellen. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **37**. 680—700. 16/1. Univ. Lab. Gent.) MUHLERT.

John E. Bucher, *Die Einwirkung von Äthyljodid auf Weinsäureester und Natriumäthylat.* Bei der Einw. von Natriumäthylat auf symmetrischen Dibrombernsteinsäureester entsteht Diäthoxybernsteinsäureester. Von diesem beweisen MICHAEL und BUCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2511; **29**. 1792), dafs ihm die unsymmetrische Konstitution zukommt. Vf. versucht nun, den symmetrischen Ester und S. zu erhalten, um ihre Eigenschaften zu studieren. Die bisherigen Verss. zur Herstellung dieser Verb., die von vielen Forschern angestellt wurden, waren erfolglos. Während der Ausführung dieser Unters. gelang es aber schon PURDIE u. PITKEATHLY (J. Chem. Soc. London **75**. 153; C. **99**. I. 779), die gesuchten Verbb. zu erhalten, und zwar aus Jodäthyl, Weinsäureester und Silberoxyd.

Die Darst. des symmetrischen *Diäthoxybernsteinsäureesters* geschieht so, dafs zu einer gekühlten Lsg. von 27 g Natrium in 340 ccm absol. A. 112,5 g Weinsäureester und 245 g Jodäthyl gegeben und das Gemisch 12 Stdn. gekocht wird. Dann wird mit Kohlens. neutralisiert, der A. abgedampft, der Rückstand mit W. versetzt und ausgeäthert. $Kp_{10,5}$. 131,5—136,5°. Verseift man den Ester mit alkoh. Natronlauge, so giebt die Lsg. des Natriumsalzes mit Bariumchlorid ein krystallinisches Bariumsalz, $C_2H_2(OC_2H_5)_2(COO)_2Ba \cdot H_2O$. Stellt man durch Ansäuern und Ausäthern die freie Säure dar, so hat diese scheinbar die unsymmetrische Konstitution, wie durch die Identifikation verschiedener Salze und die leichte Überführbarkeit in Oxalessigs. nachgewiesen wurde. Bei sorgfältiger Fraktionierung des Esters wurde aber aus

einer Fraktion vom Kp_{11}. 133—139° eine S. von anderer Eigenschaft erhalten, die wahrscheinlich die unsymmetrische S. ist. Es ist ein nicht erstarrendes Öl, dessen Salzlsg. keinen Nd. mit Barium-, Calcium- oder Bleisalzen giebt. Kaliumsalz, $C_4H_2(OC_2H_5)_2(COOK)_2$. Krystallinische Fällung durch A. Es liefert die reine S. als krystallinische M. vom F. 97—99°. Optisch inaktiv. Bariumsalz, $C_4H_2(OC_2H_5)_2(COO)_2Ba \cdot 4H_2O$. Durch Kochen einer wss. Lsg. der S. mit Bariumcarbonat, l. in ca. 12 Tln. Wasser. (Amer. Chem. J. **23**. 70—82. Januar. Kingston. Rhode Island Agricult.-College.) Posner.

Roland Scholl und **F. Kacer**, *Die Beziehungen der Knallsäure zur Isocyansäure und die Bildung von Phenylurethan aus Phenol und Knallquecksilber.* Die Vff. erinnern an eine ganze Reihe von Rkk. der Knallsäure, bei welchen die intermediäre B. von Isocyansäure anzunehmen ist. Der Prozeſs, welcher eine Beckmann'sche Umlagerung darstellt:

$$C:N \cdot OH \longrightarrow [C(OH):N] \longrightarrow CO:NH,$$

dürfte in diesem Falle besonders glatt von statten gehen, da es sich hier um eine Wanderung der HO-Gruppe vom Stickstoff zu unsubstituiertem Kohlenstoff handelt. Die Einw. von SS. und H_2S auf die Knalls. wäre nun so zu formulieren:

$$C:N \cdot OH \xrightarrow{HCl} {}^{H}_{Cl}\!\!>C:N \cdot OH \begin{cases} \nearrow [Cl \cdot CO \cdot NH_2] \\ \searrow HCl + CO_2 + NH_3 \end{cases}$$

$$C:N \cdot OH \xrightarrow{H_2SO_4} HO \cdot SO_2 \cdot {}^{H}_{O}\!\!>C:N \cdot OH \begin{cases} \nearrow [HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2 \\ \searrow H_2SO_4 + CO_2 + NH_3 \end{cases}$$

$$C:N \cdot OH \xrightarrow{SH_2} {}^{H}_{HS}\!\!>C:N \cdot OH \begin{cases} \nearrow HS \cdot C:N + H_2O \text{ [Nitrilspaltung]} \\ \rightarrow [HS \cdot CO \cdot NH_2] \\ \searrow H_2S + CO_2 + NH_3. \end{cases}$$

Auf gleiche Ursachen ist die B. von *Phenylurethan*, $NH_2 \cdot CO \cdot OC_6H_5$, zurückzuführen, welche — als erstes Beispiel einer Verknüpfung der Fulminat- mit der Urethangruppe — erfolgt, wenn man in 100 Teile auf 150—160° erhitztes Phenol 1 Teil A.-feuchtes Knallquecksilber langsam einträgt. Die Rk. vollzieht sich unter heftigem Zischen; die Ausbeute an Urethan erreicht günstigstenfalls die Menge des verwendeten Fulminats. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 51—54. 22/1. [12/12. 1899.] Chem. Lab. d. Techn. Hochsch. Karlsruhe.) Stelzner.

J. A. Widtsoe u. **B. Tollens**, *Über Arabinose, Xylose und Fucose aus Traganth.* Bei der Hydrolyse des *Traganthgummis* mit verd. Schwefels. erhielt v. Sandersleben Arabinose, jedoch nur in geringer Menge; da nun andererseits Flint u. Tollens (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2917; C. **92**. II. 942) im Traganth mehr als 30% Pentosane nachgewiesen haben, so war zu vermuten, daſs sich aus dem Gummi noch andere Pentosen gewinnen lassen würden. Als die Vff. daraufhin fünf Traganthsorten hydrolysierten, lieferten ihnen einige, und zwar vornehmlich die weiſsen blätterigen, *Xylose*, während zwei braune Proben *Arabinose* ergaben; aus allen lieſsen sich kleine Mengen *Fucose* darstellen, einer Methylpentose, welche Günther und Tollens (Liebig's Ann. **271**. 86; C. **92**. II. 515) bereits aus Seetang isoliert haben; ferner wurden Spuren von *Glucose* u. *Galaktose* erhalten. — Die Hydrolyse des Traganths wurde in der Art bewirkt, daſs zunächst je 500 g des Materials mit 4 l W. u. 120 g

konz. Schwefels. an einem w. Ort unter häufigem Umrühren sich selbst überlassen blieben, bis die M. gut gequollen war, dann wurde das Prod. in einem „Chlortopf“ aus Porzellan 10 Stdn. im Wasserbade unter Rückfluſs erhitzt und schlieſslich die dunkle, nach Furfurol riechende Fl., in welcher Flocken einer celluloseähnlichen, jedoch in SCHWEIZER's Reagens kl. und sich mit Chlorzinkjodlsg. nur rotviolett färbenden Substanz schwammen, filtriert. Das Filtrat wurde mit $CaCO_3$ neutralisiert, von Gips befreit und durch Eindampfen im Vakuum konzentriert. Falls die so gewonnenen Sirupe nicht von selbst krystallisierten, wurden sie hierzu durch Einimpfen von Krystallen angeregt, die wie folgt erhalten waren: Tropfen des Sirups wurden auf Mikroskopobjektträgern ausgebreitet und am Rand mit Spuren verschiedener Zucker geimpft; nach geeigneter Zeit wurde — am besten in polarisiertem Licht — geprüft, in welcher Probe sich neue Krystalle gebildet hatten, und diese dann zur Hauptmenge des Sirups zurückgegeben. — Zum Nachweis der Xylose empfiehlt sich die *Bertrand'sche Reaktion* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **5**. 546. 554), welche man am besten so ausführt, daſs man 0,2 g Substanz mit 1 ccm W. u. 0,5 g Kadmiumcarbonat mischt, 7—8 Tropfen Brom hinzugiebt, gelinde erwärmt, 8—12 Stdn. im lose verkorkten Probierglas stehen läſst, hierauf bis fast zur Trockne verdampft, in 4—5 ccm W. löst, filtriert, wieder bis fast zur Trockne einengt und mit 1 ccm A. vermischt. Scheiden sich nach einigen Stdn. Krystalle von Xylonsäurebromkadmium ab (u. Mkr. schmälere oder breitere Nadeln, zuweilen wetzsteinartig oder sternförmig verwachsen), so ist Xylose vorhanden; ist der Nd. amorph und durch Umlösen nicht krystallisiert zu erhalten, so kann er nicht als Beweis für die Ggw. von Xylose gelten. Arabinose giebt keine Krystalle. — Zur Isolierung der Fucose wurden die Sirupe nach dem Auskrystallisieren der Arabinose oder Xylose mit salzs. Phenylhydrazin + Na-Acetat erwärmt und das ausfallende Osazon aus W., bezw. 95%ig. A. umkrystallisiert; es schm. dann bei 168—170°. — Mit p-Bromphenylhydrazin entstand schon in der Kälte nach einigen Stunden ein dicker, krystallinischer Nd., der in 95%ig. A. wl., in 50%ig. ll. war u. sich beim Umkrystallisieren aus 75%ig. A. in perlmutterglänzende Schuppen vom F. 181—183° umwandelte. — Der aus dem Osazon durch Benzaldehyd (HERZFELD, Ber. Dtsch. chem Ges. **28**. 440; C. **95**. I. 874; DE WITT, Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1895**. 794; C. **95**. II. 862) in Freiheit gesetzte Zucker erwies sich als *Fucose*. Die spez. Drehung dieses Zuckers ist etwas geringer, als früher angegeben; sie wurde zu —73,4° bis —74,4° gefunden; bei einer Probe aus Fucus serratus fand v. LASNIEWSKI $[\alpha]_D$ = —75,2°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 132—43. 22/1. [5/1.] Agrikulturchem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

J. A. Widtsoe und **B. Tollens**, *Über die Reaktionen des Methylfurfurols und der Methylpentosane.* Die Auffindung der Fucose unter den Prodd. der Hydrolyse des Traganths (vergl. das vorstehende Ref.) veranlaſste die Vff., eine groſse Zahl von Naturprodd. auf einen Gehalt an *Methylpentosanen*, $C_5H_7(CH_3)O_4$, aus welchen die Methylpentosen durch Hydrolyse und *Methylfurfurol*, $C_4H_2(CH_3)O_2$, durch Dest. mit verd. Salzs. hervorgehen, zu prüfen. — Zum Nachweis der Methylpentosane eröffneten die angeführten Spaltungsrkk. zwei Wege: entweder Darst. der zugehörigen Methylpentose oder Identifizierung des Methylfurfurols. Da jedoch mit der gleichzeitigen B. eventuell überwiegender Mengen von Pentosen neben den Methylderivaten zu rechnen war, so wurde auf die voraussichtlich sehr schwierige und nur mit gröſseren Mengen Material durchführbare Reindarst. der einzelnen Zucker verzichtet und der Nachweis der Methylpentosane durch die Isolierung des Methylfurfurols, bezw. dessen Identifizierung durch die MAQUENNE'sche Probe (C. r. d. l'Acad. des sciences **109**. 573; C. **89**. II. 867) oder das spektroskopische Verhalten des salzsauren Destillates geführt. Die MAQUENNE'sche Probe, welche durch das Auftreten einer grünen Färbung beim vorsichtigen Erwärmen der Substanz mit alkoh. Schwefels. gekennzeichnet

ist, giebt noch ein positives Resultat, wenn $^1/_{16}$ Tropfen Methylfurfurol in 10 ccm alkoh. Schwefels. gelöst ist, versagt jedoch bei Ggw. von 16 Tln. Furfurol auf 1 Tl. Methylfurfurol. Weit empfindlicher ist die Salzsäurespektralrk.; noch $^1/_{64}$ Tropfen Methylfurfurol giebt, selbst wenn 2 Tropfen Furfurol beigemischt sind, in 10 ccm Destillat eine charakteristische dunkle Linie zwischen Grün u. Blau. Bei gröfseren Mengen Methylfurfurol tritt allgemeine Verdunkelung des nach dem Violett zu liegenden Teiles des Spektrums ein, während das Grün stark sichtbar bleibt.

Untersuchte Substanzen	In den folgenden, nach einander gewonnenen Portionen à 30 ccm des Destillats wurde Furfurol gefunden.	In den folgenden Portionen des Destillates wurde Methylfurfurol gefunden
Traganth I	1—8	3—7
„ II	1—8	3—7
„ III	1—8	3—7
„ IV	1—9	3—5
„ V	1—9	3—5
Gummi arabicum	1—7 sehr stark	2—6
Gummi arabicum . . . . (andere Sorte)	viel Furfurol	1—3 starkes Schäumen verhinderte die Fortführung der Destillation
Gedda-Gummi	1—6	1—6
Brasil-Gummi	1—4	1—4
Kirschgummi	1—7 sehr viel	3—4 die grofse Menge Furfurol war hinderlich
Seetang (Fuc. vosic.). . .	1—6	2—7
Seetang (Fuc. ceranoid) . .	1—6	2—7
Seetang (Fuc. serr.) . .	1—6	2—7
Fucus amylacens . . .	1—2 wenig	keine Reaktion
Carragheen-Moos	1—7 wenig	„ „
Platanenblätter v. 15. Nov.	1—3	1—4 mehr als in den folgenden
Platanenblätter v. 15. Juli	1—3	2—3
Lindenblätter	1—3	1—3
Fichtenholz	1—4	keine Reaktion
Buchenholz	1—4	zweifelhaft
Holzgummi	1—7 stark	keine Reaktion
Leinsamen	1—4	zweifelhaft
Buchweizen	1—4	„
Weizenkleie	1—8	keine Reaktion
Calluna vulgar.	1—4	„ „
Torfgras	1—3	2—6
Saleppulver	1—3 schwach	keine Reaktion
Saccharin	keine Reaktion	„ „
Furfurolphenylhyrazon . .	1—2	„ „

Mit Hilfe der geschilderten Rk. wurde Methylfurfurol aus zahlreichen Naturprodd. abgeschieden und nachgewiesen (vgl. die Tabelle); die Methylpentosane sind also recht weit verbreitet, denn sie finden sich nach Votoček auch im Rübensamen und müssen überdies in allen denjenigen Substanzen vorkommen, welche bei der Hydrose Rhamnose, die zweite, bisher bekannt gewordene Methylpentose, liefern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 143—48. 22/1. [5/1.] Agrikulturchem. Institut d. Univ.

Stelzner.

M. Gomberg, *Diazocaffeïn*. Bei den wenigen aliphatischen Aminen, welche Diazoverbb. liefern, ist die Amido-, bezw. Diazogruppe an ein primäres oder sekun-

dären Kohlenstoffatom gebunden. Ihr Hauptunterschied von den analogen Verbb. der aromatischen Reihe ist, dafs die Diazoverbb. nicht mit Phenolen oder Aminen unter B. von Azofarbstoffen kuppeln. Die Diazoprodd. heterocyklischer Amine, bei denen die Diazogruppe an einem tertiären Kohlenstoff steht, zeigen dagegen die Fähigkeit der aromatischen Körper, mit Phenolen und Aminen zu kuppeln. Vf. untersucht nun das Amidocaffeïn, dessen Amidogruppe auch an einem tertiären Kohlenstoff steht, auf seine Diazotierbarkeit. Das Diazocaffeïn ist sehr unbeständig, aber es kuppelt leicht mit Phenolen unter B. schöner, beständiger Diazofarbstoffe von intensiver Färbung. Dafs bei der Diazotierung der Caffeïnring unverändert geblieben ist, wird dadurch bewiesen, dafs die Azoverbb. bei der Reduktion mit Zinnchlorür wieder Amidocaffeïn liefern. Diazocaffeïn kuppelt aber nicht nur mit aromatischen Verbb., sondern auch mit Acetessigester, Acetessigs., deren Homologen, Nitroäthan, Nitropropan etc. Es hat sich bekanntlich gezeigt, dafs diese Prodd. nicht als Azoverbb., sondern als Hydrazone aufzufassen sind, deren B. auf eine intramolekulare Umlagerung zurückzuführen ist:

$$CH_3\cdot CO\cdot \underset{COOC_2H_5}{CH}-N{=}NC_6H_5 \longrightarrow CH_3\cdot CO\cdot \underset{COOC_2H_5}{C}{=}N-NHC_6H_5.$$

Bei den alkylierten Acetessigestern tritt hier sogar eine Spaltung ein:

$$CH_3\cdot CO\cdot \underset{CH_3\quad COOC_2H_5}{C}-N{=}NC_6H_5 \longrightarrow CH_3COOH + \underset{CH_3\quad COOC_2H_5}{C}{=}N\cdot NHC_6H_5.$$

Unter bestimmten Umständen kann in derartigen Verbb. ein zweites Diazomolekül eingeführt werden, und zwar entsteht aus Acetessigester je nach den Bedingungen entweder Acetylformazyl (I.) oder Formazylameisensäureester (II.).

$$\text{I.}\quad CH_3COC{<}\begin{matrix}N\cdot NHC_6H_5\\ N{=}NC_6H_5\end{matrix} \qquad \text{II.}\quad HOOC-C{<}\begin{matrix}N\cdot NHC_6H_5\\ N{=}NC_6H_5\end{matrix}$$

Der aus Diazocaffeïn u. Acetessigester entstehende Körper ist jedoch keine den Formazylverbb. entsprechende Verb., sondern ein Diazokörper, $CH_3\cdot CO\cdot C(N{=}N C_8H_9N_4O_2)_2\cdot COOH$. Auch bei den alkylierten Acetessigestern entstehen (jedoch unter Abspaltung der Acetylgruppe) Diazoverbb. Dafs keine formazylartigen Verbb. vorliegen, folgt aus dem Verhalten der Nitroparaffinderivate. Hier entstehen, wie bekannt, wenn der Eintritt an einem sekundären Kohlenstoff stattgefunden hat, Hydrazone, z. B. $\begin{matrix}NO_2\\ CH_3\end{matrix}{>}C{=}N\cdot NHC_6H_5$ aus Nitroäthan, an einem tertiären Kohlenstoff Diazoverbb., z. B. $\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}NO_2\\ N{=}NC_6H_5\end{matrix}$ aus Nitropropan, während Formazylverbb. nur mit primärem Kohlenstoff entstehen können, z. B. $NO_2\cdot C{<}\begin{matrix}N\cdot NHC_6H_5\\ N{=}NC_6H_5\end{matrix}$ aus Nitromethan. Nun giebt aber sowohl Nitroäthan als auch Nitropropan mit Diazocaffeïn Verbb., die den Acetessigesterderivaten völlig gleichen, die letzteren sind also wohl demnach auch nicht als formazylartige Verbb. aufzufassen.

Experimenteller Teil. *Diazocaffeïnchlorid.* Amidocaffeïn wird im fünffachen Gewicht Salzs. (D. 1,2) gelöst, auf —18° abgekühlt und mit der berechneten Menge Natriumnitrit in wenig W. langsam versetzt. Die Temperatur mufs auf —10° erhalten werden. Die Lsg. ist in der Kältemischung etwa 1 Stde. haltbar. *Caffeïn-p-azophenol*, $C_8H_9N_4O_2\cdot N{=}NC_6H_4OH$. Diazocaffeïnlsg. wird mit eiskalter Lsg. von Phenol in W. vermischt. Schöne rote Nadeln aus Eg., wl. in h., unl. in k. W., swl. in A. und Chlf., unl. in Ä. und Bzl., l. in Alkali. Eine schwach alkal. Lsg. färbt ungebeizte Baumwolle. *Caffeïn-p-azodimethylanilin*, $C_8H_9N_4O_2N{=}N\cdot C_6H_4N(CH_3)_2$. Die k. salzsaure Diazosalzlsg. wird mit einer Lsg. der berechneten Menge Dimethylanilin u. Natriumacetat versetzt. Lange, dunkelrote Nadeln mit grünem Schimmer

aus Chlf. oder stahlblaue Nadeln aus Chlf.-Toluol, wl. in W., l. in Eg. Es liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür Amidocaffeïn zurück. *Caffeïnazo-2,4-diamidobenzol*, $C_8H_9N_4O_2N{=}N\cdot C_6H_3(NH_2)_2$. Aus Diazocaffeïn, m-Phenylendiamin und Natriumacetat. Braune Krystalle aus Eg., F. über 285°. *Caffeïnazo-β-naphtol*, $C_8H_9N_4O_2N{=}N\cdot C_{10}H_6OH$. Aus Diazocaffeïnlsg. und alkal. β-Naphtollsg. Kleine, ponceaurote Nadeln aus Eg., unl. in W., l. in Sodalsg., Bzl. und Chlf. *Verbindung* $(C_8H_9N_4O_2N_2)_2C{<}{}^{COCH_3}_{COOH}$. 6,5 g Acetessigester werden in einer Lsg. von 3 g Kaliumhydrat in 100 ccm W. gelöst. Nach 24 Stdn. wird eine Diazolsg. aus 10,5 g Amidocaffeïn zu der kalten, schwach angesäuerten u. mit 100 g Natriumacetat in 300 ccm W. versetzten Lsg. hinzugefügt. Dunkelblaue Krystalle mit grünem Schimmer aus Eg. oder Chlf. mit A. Etwas l. in W., wl. in A. und Bzl., ll. in Chlf. *Verbindung* $(C_8H_9N_4O_2N_2)_2C{<}{}^{C_3H_7}_{COOH}$. Entsteht analog aus Propylacetessigester u. Diazocaffeïn (s. Einl.). Dunkelbraunes Krystallpulver mit bläulichem Schimmer aus Eg. und wenig A., swl. in W., Bzl., l. in Chlf. *Verb.* $(C_8H_9N_4O_2N_2)_2C{<}{}^{C_7H_7}_{COOH}$. Entsteht ebenso aus Benzylacetessigester. Dunkle Krystalle aus Chlf.-Ä. *Verbindung* $(C_8H_9N_4O_2N_2)_2C{<}{}^{CH_3}_{NO_2}$. Die Lsg. von Diazocaffeïn wird zu einer Lsg. von $1^1/_2$ Mol. Nitroäthan in 700 ccm W. u. Kalilauge unter sorgfältiger Kühlung hinzugefügt. Tiefblaue Krystalle aus Chlf., F. 218—219°, unl. in k., l. in h. W. *Verbindung* $(C_8H_9N_4O_2N_2)_2C{<}{}^{C_2H_5}_{NO_2}$ entsteht in gleicher Weise aus Diazocaffeïn u. Nitropropan. Tiefblaue Krystalle mit Metallglanz aus Chlf.-Ä., F. 237—238°. Etwas leichter l. in allen Solvenzien als vorstehende Verbindung. (Amer. Chem. J. **23**. 51—69. Januar. [Juli 1899]. Chem. Lab. University of Michigan.)

Posner.

M. Höhnel, *Über einige Halogenderivate des Hexamethylentetramins, des Urotopins.* Hexamethylentetraamin, $(CH_2)_6N_4$, hat die merkwürdige Eigenschaft, beim langsamen Verdunsten seiner wss. Lsg. in hohlen sechsseitigen Pyramiden (ähnlich wie NaCl in vierseitigen) zu krystallisieren. Chloradditionsprodd. der Base waren nicht darstellbar. *Hexamethylenaminperbromid*, $(CH_2)_6N_4Br_4$ entsteht durch Eingießsen der in Chlf. gel. Base in Chlf., welches überschüssiges Brom enthält; orangerote an der Luft unter Bromabgabe in das Dibromid übergehende Krystalle. — *Hexamethylenaminbromäthyldibromid*, $(CH_2)_6N_4C_2H_5Br\cdot Br_2$, entsteht durch Versetzen einer wss. Bromalinlsg. mit Bromw., gelbes mkr. kryst. Pulver, in W., A., Ä. unl. — *Hexamethylenamindijodid*, $(CH_2)_6N_4J_2$, blutsteinfarbige rhomische Nadeln, unl. in W., Ä., wl. in A. — *Hexamethylenaminperjodid*, $(CH_2)_6N_4\cdot J_4$, orangerotes an der Luft J abgebendes Pulver, unl. in W., Ä., wl. in A. — *Hexamethylenaminjodmethyldijodid*, $(CH_2)_6N_4\cdot CH_3J\cdot J_2$, blutrote in W. u. Ä. unl., in A. wl. Nadeln. — Hexamethylenamindijodidhydrojodid, $(CH_2)_6N_4J_2\cdot HJ$, schwarze dem J ähnliche Blättchen; Bromid, $(CH_2)_6N_4J_2\cdot HBr$, rotbraune Blättchen. — Hexamethylenamindijodid-Quecksilberjodid, $(CH_2)_6N_4J_2 + 2HgJ_2$, goldgelbe Blättchen. — Hexamethylenamindijodid-Quecksilberchlorid, $(CH_2)_6N_4J_2 + 2HgCl_2$, schwefelgelbes kryst. Pulver, unl. in A., Ä., W. — *Hexamethylenaminchlorojodid*, $(CH_2)_6N_4\cdot JCl$, weifsliches, in W., A., Ä. u. Chlf. unl. Pulver. — *Hexamethylenaminchloral* (DRP. 87933 der Farbwerke Höchst), $(CH_2)_6N_4\cdot CCl_3\cdot CHO + 2H_2O$, glänzende mit w. W. sich zers. Nadeln aus einem Gemisch von Ä. und Chlf. — *Hexamethylenaminbromal*, $(CH_2)_6N_4\cdot CBr_3\cdot CHO + 2H_2O$, farblose mit w. W. Bromoform abspaltende Nadeln. — (Arch. der Pharm. **237**. 692—98. 31/12. [1/11.] 1899. Breslau. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

P. Friedländer und **C. v. Scherzer**, *Über einige Umlagerungen aromatischer Nitroverbindungen.* Es ist bekannt, dafs verschiedene aromatische Nitroverbb. Um-

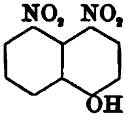
lagerungen erleiden derart, daſs Sauerstoff vom Stickstoff an Kohlenstoffatome wandert, z. B. Nitrotoluolsulfos. zu Nitrosostilbendisulfos., o-Nitrotoluol + Brom = Dibromanthranils. etc. Vff. studierten die Veränderungen, welche Dinitronaphtaline unter dem Einflusse konz. Schwefels. erleiden, eine Rk., welche um so mehr Interesse verdient, als sie zur Bildung des technisch wichtigen Naphtazarins (Alizarinschwarz) führt.

1. Darstellung von 1,5- und 1,8-*Dinitronaphtalin.* Die Vorschriften von AGUIAR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**. 372), BEILSTEIN und KUHLBERG (LIEBIG's Ann. **169**. 68) und GASSMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1244; C. **96**. II. 177) liefern schlechte Ausbeuten und neben Dinitro- auf Trinitronaphtalin und Nitrophtalsäuren. Auch das Verf. des DRP. 96 227 liefert ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Dinitro-, sowie 1,4,8- und 1,3,8-Trinitronaphtalin, nicht aber, wie dort irrtümlich angegeben wird, das 1,3-Dinitronaphtalin. In quantitativer Ausbeute erhält man nach Vff. die beiden Dinitronaphtaline, wenn man Mononitronaphtalin in viel H_2SO_4 gelöst mit der theoretischen Menge HNO_3 behandelt. Die Trennung der beiden Isomeren kann durch Aceton oder Pyridin oder auch einfach durch Schwefels. bewirkt werden. Es werden z. B. 100 g α-Nitronaphtalin in 600 g H_2SO_4 gelöst und unter Umrühren 52 g HNO_3 (D. 1,4) +260 H_2SO_4 zugegeben, dann auf 80° erwärmt, um auf 20° abkühlen lassen. Fast alles 1,5-Dinitronaphtalin scheidet sich aus, 1,8 bleibt in Lsg. Sie bilden sich ungefähr im Verhältnis von 1 : 2.

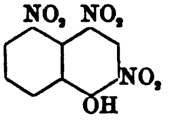
2. *1,3,8-Trinitronaphtalin* wird am besten aus dem 1,8-Dinitronaphtalin dargestellt, indem man z. B. die bei obigem Ansatz erhaltene H_2SO_4-Lsg. von 80 g desselben mit 33 g HNO_3 (D. 1,4) +100 g H_2SO_4 versetzt, F. 218°. Das Trinitronaphtalin l. sich merkwürdiger Weise in Bisulfit unverändert auf, denn beim Versetzen der Lsg. mit Mineralss. fällt es wieder als solches heraus. Erwärmt man die Bisulfit-Lsg., so tritt Bildung von Nitroamidonaphtolsulfoss. ein (DRP. 76 438 und 79 577).

3. Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf 1,8-Dinitronaphtalin. Letzteres wird von konz. Schwefels. bei 100° noch nicht verändert, bei ca. 200° tritt tiefgreifende Zers. ein. Wird es nach DRP. 90414 mit 5—10 Teilen rauchender Schwefels. von 12—23 % SO_3 längere Zeit auf 40—50° erwärmt, so geht es in 1,8,5-Nitronitrosonaphtol über. Zur Reinigung wird die Schmelze in W. gegossen u. der unl. Anteil mit Kalkmilch im Überschuſs behandelt. Die Nebenprodd. bleiben als unl. Ca-Salze zurück, aus dem Filtrat fällt das Nitronitrosonaphtol durch SS. als fleischfarbener Nd. Dasselbe ist unl. in W., zl. in Eg., A., Pyridin. In A. l. es sich mit rein gelber Farbe. Die alkal. Lsg., mit Zn-Staub erwärmt, färbt sich rot. Durch Schütteln seiner alkal. Lsg. mit Benzoylchlorid wird ein in langen gelben

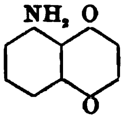
I.



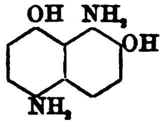
II.



III.



IV.



Nadeln, F. 210°, krystallisierendes Benzoylderivat erhalten. Durch Oxydation mit rotem Blutlaugensalz in alkal. Lsg. geht es in *1,8-Dinitro-4-naphtol* (I) über. Dieses erhält man aus A. in gelben Krystallen, F. 230°, swl. in W., ll. in A., Aceton. Bei Einw. von verd. Salpeters. auf das Nitronitrosonaphtol bildet sich unter gleichzeitiger Nitrierung und Oxydation *1,3,8-Trinitro-4-naphtol* (II). Dasselbe ist mit dem durch Nitrieren von Martiusgelb erhaltenen identisch. Es bildet ein aus heiſsem W. schön krystallisierendes Ammonsalz. Das Trinitronaphtol (Naphtopikrinsäure) bildet (aus Eg.) gelbe, metallisch glänzende Krystalle, F. 189°, ll. in A. und Eg., wl. in W., Xylol, Ä., Essigäther. Bei höherer Temperatur verpufft es. Bei der Bildung des Nitronitrosonaphtols entstehen gleichzeitig Sulfoss., welche durch Einw. von HNO_3

leicht Naphtopikrins. liefern. Bei der Reduktion ($SnCl_2$ und HCl) giebt das Nitronitrosonaphtol *Diamidonaphtol*, welches in Form seines in HCl wl. Chlorides oder des wl. Sulfates isoliert werden kann. Die freie Base ist sehr oxydabel. Bei Einw. von $FeCl_3$ scheiden sich rote Nadeln aus, wohl ein Aminonaphtochinon (III).

4. Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf 1,5-Dinitronaphtalin findet in derselben Weise statt wie bei der 1,8-Verb. Die alkal. Lsg. des Nitronitronaphtols mit Zn-Staub gekocht, färbt sich grün. Das Benzoylderivat hat F. 193°. Durch Oxydation liefert es *1,5-Dinitro-4-naphtol*. Strohgelbe lange Krystalle (aus verd. A.), F. 135°. *1,3,5-Trinitro-4-naphtol* wird durch Einw. von verd. HNO_3 auf das Nitronitrosonaphtol gewonnen, F. 175°. *1,5-Diamido-4-naphtol* ist eine ebenfalls leicht oxydable Base mit wl. Sulfat. Wird letzteres mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat erhitzt, so erhält man ein aus Eg. in farblosen Nadeln krystallisierendes Acetylderivat, F. 245°. Die HCl-Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ zunächst tiefblau, beim Kochen fallen rote Nadeln eines Oxydationsproduktes, wohl Amidonaphtochinon, aus.

5. Energischere Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf 1,5-Dinitronaphtalin bei Ggw. von Schwefel als Reduktionsmittel. 10 Tl. 1,5-Dinitronaphtalin werden in 200 Tln. H_2SO_4 gel., dazu eine Lsg. von 5 Tln. Schwefel in 50 Tln. rauchender Schwefels. von 45—60 % SO_3, Temperatur unter 40°. Es bildet sich eine blaue Lsg. Wird dieselbe mit $SnCl_2$ + HCl behandelt, so erhält man das Sulfat eines Diamidodioxynaphtalins (IV). (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien **1900**. 11 bis 32. 10/1.) Muhlert.

Eug. Bamberger u. **Jens Müller**, *Zur Kenntnis der Nitrosamine methylierter Nitraniline*. Während acylierte Nitrosamine, wie Bamberger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 366; C. **97**. I. 650) gezeigt hat, sich vielfach wie echte Diazoverbb. verhalten [z. B. reagiert Nitrosoacetanilid, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot COCH_3$, häufig als $C_6H_5 \cdot N : N \cdot O \cdot COCH_3$], fanden sich ähnliche Eigenschaften bei den Nitroderivaten des Nitrosomethylanilins nicht wieder; keines der untersuchten Nitrososamine war befähigt, wie man von einer diazoartig wirkenden Substanz hätte erwarten dürfen, β-Naphtol zu methylieren oder Benzol in Nitroderivate des Diphenyls überzuführen. Es zeigte sich jedoch, dafs die Festigkeit, mit welcher der Komplex $\cdot N(NO) \cdot CH_3$ an dem Arylrest haftet, mit steigender Zahl der eingeführten Nitrogruppen rasch abnimmt. Aus dem Nitrosomethylpikramid, $(NO_2)_3^{2,4,6} \cdot C_6H_2 \cdot N(NO) \cdot CH_3$, wird derselbe besonders leicht herausgelöst; so liefert das genannte Nitrosamin mit der gleichen Leichtigkeit, wie das Pikrylchlorid mit NH_3, Anilin etc. Pikrylamin, bezw. N-Alkylderivate des letzteren. Hierbei treten als meist sehr labile Zwischenkörper Additionsprodd. der reagierenden Stoffe auf, welche zur Klasse der „Krystallstrukturverbb." gehören dürften; auch das Pikrylchlorid ist, wie im Gegensatz zu den Angaben von Mertens (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 845) gefunden wurde, zur B. derartiger Associationsprodd. befähigt. — Die Mononitro- u. Dinitronitrosomethylaniline halten den $\cdot N(NO) \cdot CH_3$-Komplex bei weitem fester; zwar wird derselbe aus dem p-Nitronitrosomethylanilin, wie Noelting gefunden hat, durch Alkali herausgenommen [wobei das entstehende Methylnitrosamin, $CH_3 \cdot NH \cdot NO$, wie bei seiner Abspaltung aus Nitrosomethylurethan zu *Diazourethan*, $CH_2{<}\overset{N}{\underset{N}{\|}}$, anhydriert wird], unter den Bedingungen jedoch, unter welchen das Trinitroderivat Pikrylamine liefert, findet hier nur Denitrosierung statt:

$$R \cdot N(NO) \cdot CH_3 \longrightarrow R \cdot NH \cdot CH_3,$$

und B. von Amidoazokörpern, veranlafst durch die Einw. der frei werdenden salpetrigen S. auf 2 Mol. des Arylamins.

Nitrosomethylpikramid, $(NO_2)_3^{2,4,6} \cdot C_6H_2 \cdot N(NO) \cdot CH_3$, wurde durch Behandlung des Methylpikramids (van Romburgh, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2674) mit N_2O_3

in Eg. dargestellt; hellgelbe, glänzende, rhombische Blättchen oder feine Nadeln aus Eg.; F. 106,5°; ll., aufser in Ä., k. Äthyl- und Amylalkohol; fast unl. in Lg.; die farblose Lsg. in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit W. gelb; Ätzalkalien, auch Methylamin und NH_3, färben die wss. Lsg. langsam, die alkoh. sofort blutrot. — Mit α-Naphtylamin vereinigt sich das Nitrosamin zu der *Verbindung* $[C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N(NO) \cdot CH_3]_2, C_{10}H_7 \cdot NH_2$; mattglänzende, tief dunkelbraune Nadeln aus A.; platte, fast schwarze, stahlglänzende Nadeln aus Bzl.; F. 120,5—121° unter Zers.; unl. in Lg., wl. in Ä., k. A.; sonst ll.; Lsg. in konz. Schwefels. blafs olivgrün, auf Wasserzusatz dunkel kirschrot. Das Anlagerungsprod., welches aus Bzl. unzers. umkrystallisierbar ist, scheidet beim Erwärmen mit AA. das *Pikryl-α-naphtylamin*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ (TURPIN, J. Chem. Soc. London **59**. I. 714; C. **91**. II. 747), ab u. dissociiert in Eg.- oder Acetonlsg.; mit Ä. verändert es sich beim Kochen nicht; für sich erhitzt, zers. es sich im Sinne der Gleichung:

$$[C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N(NO) \cdot CH_3]_2, C_{10}H_7 \cdot NH_2 =$$
$$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 + CH_3 \cdot OH + N_2 + C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N(NO) \cdot CH_3.$$

Vermischt man alkoh. Lsgg. von Pikrylmethylnitrosamin und β-Naphtylamin, so färbt sich die Fl. dunkelbraun; an Stelle eines Associationsprod. fällt jedoch *Pikryl-β-naphtylamin*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, aus, welches in zwei Modifikationen existiert, einer ziegelroten und einer orangegelben, von welchen die erstere sich besonders bei niederen Temperaturen zu bilden scheint. Ein aus Pikrylchlorid und β-Naphtylamin in A. dargestelltes Vergleichspräparat schied sich aus Eg. in diamantglänzenden, korallenroten Prismen mit metallischem Oberflächenschimmer ab; F. 233 bis 233,5°; zwl., auch in h. A. Mit Ammoniak ergiebt das Pikrylmethylnitrosamin *Pikramid*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH_2$; letzteres liefs sich mit N_2O_3 oder Amylnitrit nicht diazotieren, jedoch entstand Pikrinsäure, als die salpetrigsauren Gase auf die Eg.-Lsg. des Amids einwirkten. — *Pikrylanilin*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$, wurde aus den alkoh. Lsgg. von Pikrylmethylnitrosamin u. Anilin in orangeroten, federbartartig gerippten Nadeln vom F. 178—179° erhalten; CLEMM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**. 126) fand bei seinem scharlachroten Präparat den F. 175°. — Erwärmt man das Pikrylmethylnitrosamin andauernd auf 70—80°, so verflüssigt es sich allmählich unter teilweisem Übergang in *Methylpikramid*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CH_3$; letzteres giebt mit β-Naphtylamin ein Associationsprod., $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CH_3 + C_{10}H_7 \cdot NH_2$; violettschimmernde, dunkelbraune Nadeln aus A.; F. 132,5—133°. — *Pikrylchlorid* vereinigt sich in A. mit *α-Naphtylamin* zu einer labilen Doppelverb., $C_6H_2(NO_2)_3Cl + C_{10}H_7 \cdot NH_2$, welche als Magma brauner Nadeln ausfällt und schnell von dem organischen Solvens befreit werden mufs; verfilzte, seidenglänzende, kupferartig rotbraune Nadeln, die, in ein auf 102° vorgewärmtes Bad eingetaucht, um 111° zu einer hellrotgelben M. zusammensintern und gegen 180° unter Zers. schm.; swl. in Lg.; zwl. in k. AA., sonst ll.; an der Luft bedecken sich die Krystalle mit einer schimmelartigen Effloreszenz (von salzsaurem Naphtylamin?); beim trockenen Erhitzen bilden sich Pikryl-α-naphtylamin, Pikrylchlorid und α-Naphtylaminchlorhydrat; aus den Lsgg. scheiden sich nach kurzer Zeit Pikrylnaphtylamin und salzsaures Naphtylamin ab.

Das *2,4-Dinitromethylanilin*, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_3$, welches man direkt aus Methylanilin durch Kochen mit Salpeters. der D. ca. 1,1 bereiten kann [das Verf. von NORTON u. ALLEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1995) ist jedoch vorzuziehen], wurde in Eg.-Lsg. nitrosiert; das entstandene *2,4-Dinitrophenylmethylnitrosamin*, $C_6H_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot N(NO) \cdot CH_3$, scheidet sich aus A. in schwach gelblichen, platten Nadeln ab, welche unscharf bei etwa 84° schm. und in Aceton sll., in $CHCl_3$, Bzl., Eg. ll., in Ä. zl., in k. AA. zwl. und in Lg. swl. sind; nicht völlig reine Präparate verlieren schon beim Umkrystallisieren aus A. salpetrige S., jedoch auch die analysenreine

Substanz geht bei andauerndem Kochen mit trockenem Benzol teilweise in Dinitromethylanilin über. Erhält man die alkoh. Lsg. 3—4 Stdn. mit α-Naphtylamin im Sieden, so bildet sich ein Gemisch von Dinitromethylanilin und *Aminoazonaphtalin*, $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$. — *p-Nitrophenylmethylnitrosamin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$, war nach einer Angabe von NOELTING durch Nitrieren von Nitrosomethylanilin leicht erhältlich. Die Nitrosogruppe haftet sehr fest; durch Kochen mit Bzl. oder Amylalkohol liefs sie sich nicht entfernen; als aber unter Zusatz von α-Naphtylamin 4 Stunden in Fuselöl gekocht wurde, trat Denitrosierung ein unter B. von *p-Nitromethylanilin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$ (F. 150—151°), und Aminoazonaphtalin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 100—13. 22/1. [2/1.] Analyt.-chem. Lab. d. Eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.) STELZNER.

James H. Ransom, *Über die molekulare Umlagerung von o-Aminophenyläthylcarbonat in o-Oxyphenylurethan.* Reduziert man o-Nitrophenyläthylcarbonat, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot OC_2H_5$, mit Zinn und Salzs. in alkoh. Lsg., so entsteht eine weifse, krystallinische Verb. vom F. 95°, die bisher als das erwartete Reduktionsprodukt, o-Aminophenyläthylcarbonat, angesehen wurde, obwohl ihr basische Eigenschaften fehlen. MAC COY (Amer. Chem. J. **21**. 111; C. **99**. I. 738) spricht nun die Vermutung aus, dafs eine Umlagerung stattgefunden habe. Eine solche konnte zur B. der Verbb. I. oder II. führen.

$$\text{I. } C_6H_4{<}{}^{O-}_{NH}{>}C{<}{}^{OH}_{OC_2H_5} \qquad \text{II. } C_6H_4{<}{}^{OH}_{NH \cdot COOC_2H_5}$$

Vf. untersucht nun die Konstitution dieser Verb. näher und versucht zu entscheiden, ob vielleicht eine Verb. I. oder eine Anhydroverb. als Zwischenprodd. der B. der Verb. von der Formel II. (Oxyphenylurethan) auftreten. Ein Oxyphenylurethan ist nun schon von GROENVICK (Bull. Soc. Chim. Paris **25**. 177) dargestellt worden, doch giebt dieser Autor den F. zu 85°, d. h. 10° niedriger, an. Vf. findet, dafs die beiden Verbb. trotzdem sicher identisch sind, indem beide nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 86° schm. Die ältere Angabe (95°) beruht daher auf einem Irrtum. Bei der Reduktion bildet sich wahrscheinlich zunächst das erwartete Amidophenyläthylcarbonat, denn die saure Lsg. bleibt erst längere Zeit klar und scheidet erst nach längerer Zeit das Oxyphenylurethan völlig ab. Durch sorgfältige Kühlung bei der Reduktion, sofortigen Zusatz von Alkali und Ausäthern gelingt es nun dem Vf., auch das wahre *Aminophenyläthylcarbonat* zu isolieren. Trotzdem war für das Oxyphenylurethan noch die Konstitution I. möglich. Verss., die Verb. zu alkylieren, waren erfolglos, dagegen entstehen leicht in der Kälte Acylderivate. Hierbei zeigte sich, dafs das Benzoylderivat des Oxyphenylurethans identisch ist mit dem Prod., das aus Benzoylamidophenol u. Chlorkohlensäureester entsteht. In den beiden Rkk.:

$$HOC_6H_4NHCOOC_2H_5 + ClCOC_6H_5 \quad \text{und}$$
$$HOC_6H_4NHCOC_6H_5 + ClCOOC_2H_5$$

mufs daher der Eintritt der neueingeführten Gruppe am Stickstoff geschehen sein. Diese Thatsache machte die Formel II. unwahrscheinlich, denn Phenylurethan, o-Methoxyphenylurethan etc. lassen sich unter den angegebenen Bedingungen nicht benzoylieren. Für das Oxyphenylurethan schien daher die der Formel I. entsprechende Ringkonstitution wahrscheinlich. Die Alkalilöslichkeit der Verb. ist dann der Imidogruppe zuzuschreiben, wofür Analogien bekannt sind. Hiergegen spricht andererseits der Umstand, dafs Oxyphenylmethylurethan, das völlig analog aus Methylamidophenol und Chlorkohlensäureester entsteht und daher die analoge Ringkonstitution haben mufste, ganz leicht l. in Alkali ist, obwohl es keine Imidogruppe enthalten kann. Schliefslich zeigte die Methylierung des Oxyphenylurethans nach PECHMANN, mit Diazomethan in neutraler äth. Lsg., welche dasselbe Methoxyphenylurethan er

gab, wie es auch aus Anisidin oder Anisidinurethan entsteht, dafs doch die Formel II. die richtige sein mufs.

Die weitere Unters. zeigte, dafs das, wie schon erwähnt, isolierbare Amidophenyläthylcarbonat nicht nur in saurer Lsg., sondern auch als freie Base sich im Exsikkator leicht und schnell in Oxyphenylurethan umlagert. Die Umlagerung kann daher als Zwischenprod. keine Anhydroverb., $C_6H_4<{}^{O}_{N}>COOC_2H_5$, haben, denn diese ist ein sehr beständiger Körper und zeigt selbst in Berührung mit W. keine schnelle Veränderung und ist trocken monatelang unverändert haltbar. Die intermediäre Ringbildung nach der Formel I. bleibt aber wahrscheinlich. Die Thatsache, dafs 1. Benzoylchlorid und Oxyphenylurethan, 2. Chlorkohlensäureester und Benzoylamidophenol und 3. Benzoylchlorid und Amidophenyläthylcarbonat ein und dasselbe Prod. liefern, sowie die B. von Benzoylcarbonylaminophenol bei dessen Dest. wird am besten durch die Annahme einer ringförmig konstituierten Verb., $C_6H_5CO \cdot N \cdot C_6H_4O \cdot C \cdot (OH)OC_2H_5$, erklärt.

Experimenteller Teil. *Benzoyloxyphenylurethan*, $C_6H_5COOC_6H_4NHCOOC_2H_5$. Oxyphenylurethan wird in Kalilauge gel. und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Krystalle aus etwas verdünntem A., F. 75,5°. Unl. in Alkalien und SS., ll. in den meisten organischen Solvenzien. Dieselbe Verb. entsteht auch aus Benzoyl-o-aminophenol mit Chlorameisensäureester beim Schütteln mit Kalilauge. Beim Verseifen mit verd. Kalilauge entsteht wieder Oxyphenylurethan. Bei der trockenen Destillation bildet sich Alkohol, Benzoësäureester, Benzoylaminophenol, Benzoylcarbonylaminophenol und wahrscheinlich Carbonylaminophenol. *Benzoylcarbonyl-o-aminophenol*, $C_6H_5CO \cdot N \cdot C_6H_4OCO$, entsteht bei vorstehender Destillation, sowie synthetisch beim Schütteln von Carbonylaminophenol mit Benzoylchlorid in alkal. Lsg. Krystalle aus A., F. 174°. *m-Nitrobenzoyloxyphenylurethan*, $NO_2C_6H_4COOC_6H_4NHCOOC_2H_5$. Aus Oxyphenylurethan u. m-Nitrobenzoylchlorid in alkal. Lsg. Krystalle aus A., F. 86,5°, l. in A., Ä. und Bzl., unl. in Alkalien, SS. und Lg. Liefert bei der Verseifung m-Nitrobenzoës. und Oxyphenylurethan, bei der trockenen Dest. m-Nitrobenzoës., Carbonylaminphenol u. m-Nitrobenzenylaminophenol. Beim Lösen in konz. Schwefels. entsteht *m-Nitrobenzoylcarbonylaminophenol*, $NO_2C_6H_4CO—N \cdot C_6H_4OCO$. Auch aus Nitrobenzoylchlorid und Carbonylaminophenol mit Natronlauge. Weifse Krystalle aus A., F. 199,5—201,5°, zwl. in h. A., unl. in Ä. und Lg., ll. in Chlf. *m-Nitrobenzenyl-o-aminophenol*, $NO_2 \cdot C_6H_4C{=}N \cdot C_6H_4O$. Entsteht aufser bei oben beschriebener Dest. beim Erhitzen von gleichen Molekülen o-Aminophenol u. Nitrobenzoylchlorid. Graugelbe Krystalle aus A., F. 207°, zwl. in h. A. *m-Nitrobenzoyl-o-aminophenol*, $NO_2 \cdot C_6H_4CONHC_6H_4OH$. 2 g Aminophenol werden in Ä. suspendiert und mit 1,7 g Nitrobenzoylchlorid versetzt. Kurze, dicke Prismen aus A., F. 207°. Liefert mit Chlorameisensäureester m-Nitrobenzoyloxyphenylurethan (s. oben). *m-Nitrobenzoyl-o-aminophenolbenzoat*, $NO_2 \cdot C_6H_4CONHC_6H_4OCOC_6H_5$. m-Nitrobenzoylaminophenol wird in Natronlauge gel. und bei 0° mit Benzoylchlorid geschüttelt. Lange, weifse, haarfeine Nadeln aus A., F. 153°, zwl. in A. *Benzoyl-o-aminophenol-m-nitrobenzoat*, $C_6H_5CONHC_6H_4OCO \cdot C_6H_4NO_2$. Benzoylaminophenol wird in Natronlauge gel. u. mit m-Nitrobenzoylchlorid geschüttelt. Kurze, dicke Prismen aus A., F. 152°. Es konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob diese Verb. mit der vorstehenden identisch oder isomer ist. *Carbäthoxyaminophenolphenylcarbamat*, $C_6H_5NH \cdot COOC_6H_4NHCOOC_2H_5$ oder $C_6H_5NH \cdot CONHC_6H_4OCOOC_2H_5$. Je 1 Mol. Oxyphenylurethan und Phenylisocyanat werden in absolut äth. Lsg. zusammengebracht u. mit etwas Aluminiumchlorid versetzt. Weifse Prismen aus A., F. 116—118°. *Carbonylmethyl-o-aminophenol*, $CH_3 \cdot N \cdot C_6H_4OCO$. Carbonylaminophenol wird in Methyl-

alkohol gelöst und mit 1 Mol. Kaliumhydrat und 1 Mol. Jodmethyl 2 Stdn. erhitzt. Krystalle aus Lg., F. 86°. Es liefert beim Erhitzen mit konz. Salzs. im Rohr auf 180° (1½ Stdn.) *o-Methylaminophenol*, $CH_3NHC_6H_4OH$, F. 88—90°. *Benzoylmethyl-o-aminophenol*, $C_6H_5CO(NCH_3)C_6H_4OH$, entsteht beim Schütteln vorstehender Verb. mit Benzoylchlorid in äth. Lsg. Krystalle aus A., F. 160—162°. *Benzoylmethyl-o-aminophenyläthylcarbonat*, $C_6H_5CON(CH_3)C_6H_4O \cdot COOC_2H_5$. Vorstehende Verb. wird in Kalilauge gel. u. mit 1 Mol. Chlorameisensäureester versetzt. Lange Nadeln aus Lg., F. 68°. *o-Oxyphenylmethylurethan (Äthyl-o-oxyphenylmethylcarbonat)*, $HOC_6H_4N(CH_3)COOC_2H_5$. Methyl-o-aminophenol wird in Ä. suspendiert u. mit 1 Mol. Chlorameisensäureester geschüttelt. Erstarrt sehr schwierig, F. 53°. *Benzoyl-o-oxyphenylmethylurethan*, $C_6H_5COOC_6H_4N(CH_3)COOC_2H_5$. Vorstehende Verb. wird mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt. Krystalle aus A., F. 88—90°. Weiße Nadeln. *m-Nitrobenzoylmethyl-o-aminophenol*, $OH \cdot C_6H_4N(CH_3)COC_6H_4NO_2$. Aus Methylaminophenol u. Nitrobenzoylchlorid. Große, fast weiße Krystalle aus A., F. 105°. *m-Nitrobenzoylmethyl-o-aminophenolbenzoat*, $C_6H_5COOC_6H_4N(CH_3)COC_6H_4NO_2$. Vorstehende Verb. wird in Natronlauge gel. und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Weiße Krystalle aus A., F. 141°. *Benzoylmethyl-o-aminophenol-m-nitrobenzoat*, $NO_2C_6H_4COOC_6H_4N(CH_3)COC_6H_5$. Aus Benzoylmethylaminophenol mit m-Nitrobenzoylchlorid und Natronlauge. Große Krystalle aus A., F. 123,5°. *o-Methoxyphenylurethan* (o-Anisidinurethan), $CH_3OC_6H_4NHCOOC_2H_5$. Anisidin wird in W. suspendiert u. mit Alkali und Chlorameisensäureester versetzt. Farbloses Öl, Kp_{18}. 180—182°. *o-Methoxybromphenylurethan*, $CH_3OC_6H_3BrNHCOOC_2H_5$, entsteht bei Bromierung der vorstehenden Verb. neben einem Prod. vom F. 252°, F. 102,5°. Beim Behandeln von Methoxyphenylurethan mit Phosphorpentachlorid u. Eingießen des zuerst entstehenden Harnstoffchlorids in Ammoniak entsteht *o-Anisidinharnstoff*, $(CH_3O)C_6H_4NHCONH_2$, F. 143—145°. Gießt man das Harnstoffchlorid in Anilin, so entsteht *o-Anisidinphenylharnstoff*, $CH_3OC_6H_4NHCO \cdot NHC_6H_5$. Auch aus Anisidin u. Phenylisocyanat beim Mischen. Dicke Prismen aus Chlf.-Lg., F. 144°.

Löst man Oxyphenylurethan in Ä. und setzt eine ebensolche Lsg. von Diazomethan zu, so entsteht ein Öl, das nicht krystallisierte, aber durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid u. dann mit Ammoniak oder Anilin, Überführung in Methoxyphenylharnstoff, bezw. Methoxycarbanilid, als *o-Methoxyphenylurethan*, $CH_3OC_6H_4 \cdot NHCOOC_2H_5$, identifiziert wurde. *o-Aminophenyläthylcarbonat*, $NH_2 \cdot C_6H_4OCOOC_2H_5$. Die Isolierung ist in der Einleitung besprochen. Öl, das sich leicht in Oxyphenylurethan umlagert. Chlorhydrat, $C_9H_{12}NClO_3$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lsg. dargestellt. Weißer Nd. F. 150—152° unter Zers. Chloroplatinat, $C_{18}H_{24}N_2O_6PtCl_6$. Kleine gelbe Krystalle. *p-Nitrophenyläthylcarbonat*, $NO_2C_6H_4 \cdot OCOOC_2H_5$. p-Nitrophenol wird mit überschüssiger Kalilauge und 1 Mol. Chlorameisensäureester behandelt. Lange weiße Nadeln aus W., Lg. Ä. oder A. F. 68°. Liefert bei der Reduktion in salzsaurer alkoh. Lsg. mit Zinnchlorür *p-Aminophenyläthylcarbonat*, $NH_2 \cdot C_6H_4OCOOC_2H_5$. Erstarrendes Öl. F. 36°. Chlorhydrat, $C_9H_{12} \cdot NO_3Cl$, sll. Krystalle. F. 197° unter Zers. Chloroplatinat, $(C_9H_{11}NO_3)_2PtCl_6$. Hellgelbe Krystalle. F. 237°. *p-Ureïdophenyläthylcarbonat*, $NH_2CONHC_6H_4OCOOC_2H_5$. Das vorstehende Chlorhydrat wird in W. mit der berechneten Menge Kaliumcyanat zusammengebracht. Krystalle aus W. F. 147—150°. Unl. in Alkalien. Eine Umlagerung in p-Oxyphenylurethan konnte auf keine Weise bewirkt werden. (Amer. Chem. J. **23**. 1—50. Januar. Kent Chemical Lab. of the University of Chicago.)

PONSBR.

Eugen Bamberger, *Über die Oxydation wässeriger Arylhydroxylaminlösungen durch den Luftsauerstoff.* I. Oxydation neutraler wss. Phenylhydroxylaminlsgg. durch Luft. Eine wss. Lsg. oder Suspension von Phenylhydroxylamin

trübt sich bei Ggw. von O ziemlich rasch infolge von Azoxybenzolausscheidung. Die bisherigen Verss. (vgl. auch Arch. Sc. phys. Genève [4] **6.** 386; C. **98.** II. 1013) mit den verschiedensten Hydroxylaminen haben ergeben:

1. Das primäre Prod. der Oxydation ist in jedem Falle ein Nitrosoaryl, das jedoch sogleich mit unveränderter Hydroxylaminbase weiter reagiert unter B. der Azoxyverb. entsprechend dem Schema:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot OH \longrightarrow C_6H_5 \cdot NO \longrightarrow C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_5.$$

In den meisten Fällen liefs sich das Nitrosoaryl (vgl. L'Orsa, Inaug.-Diss. **1896.** 32: Wiesbaden; Hindermann, Inaug.-Diss. **1897.** 50. Basel; Ter-Sarkissjan, Inaug.-Diss. **1899.** 68. Zürich) nur eben am Geruch wahrnehmen, in manchen Fällen, wie beim 2,5-Dimethylphenyl-1-hydroxylamin, wurden fast gleiche Mengen des entsprechenden Azoxy- und Nitrosoxylols erhalten, in einzelnen Fällen, wie z. B. beim Mesitylhydroxylamin und anscheinend überhaupt bei o-dimethylierten Arylhydroxylaminen, entstanden als einzige Oxydationsprodd. die betreffenden Nitroso-KW-stoffe.

2. Quantitative Bestimmungen zeigten, dafs bei der Luftoxydation wss. Lsgg. β-substituierter Hydroxylamine auf je 1 Mol. Nitrosoaryl 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd entsteht:

$$Ar \cdot NH \cdot OH + H_2O + O_2 = Ar \cdot NO + H_2O_2 + H_2O.$$

Die Quantität des H_2O_2 war in allen Fällen etwas geringer, als berechnet wurde, weil einmal ein Teil des H_2O_2 sich während der Oxydation wieder zers., u. andererseits die B. von Nitroso-, bezw. Azoxykörpern von geringen Nebenrkk. begleitet wird, wie es sich an dem Auftreten von Arylaminen, p-Amidophenolen und Ammoniak erkennen liefs. Über die Wirkung der β-substituierten Hydroxylamine auf Indigokarmin vgl. Arch. Sc. phys. nat. Genève (l. c.).

3. Die Luftoxydation der β-Arylhydroxylamine verläuft analog, wie die anderer sauerstoffaktivierender Stoffe, z. B. von Terpentinöl, Pyrogallol, Phosphor, ja auch gewisser Metalle, wie Zn, Pb etc. In den Gleichungen:

$$Zn + H_2O + O_2 = ZnO + H_2O_2,$$
$$C_6H_5 \cdot NH_2O + H_2O + O_2 = C_6H_5 \cdot NO + H_2O_2 + H_2O$$

tritt diese Analogie aufs deutlichste hervor, und erörtert Vf. die Engler-Wild'sche Auffassung über die sogen. Aktivierung des Sauerstoffs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1669; C. **97.** II. 472) gegenüber der von Moritz Traube, ohne einer von beiden den Vorzug zu geben.

II. Oxydation alkalischer, wässeriger Phenylhydroxylaminlösungen durch Luft. An der Hand von mannigfachen Verss. weist Vf. nach, dafs die Oxydation alkal. wss. Phenylhydroxylaminlsgg. überaus rasch vor sich geht und neben Azoxybenzol gröfsere Mengen Nitrobenzol, aber höchstens Spuren von Wasserstoffsuperoxyd liefert, sich mithin charakteristisch von der Oxydation neutraler wss. Phenylhydroxylaminlsgg. unterscheidet.

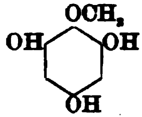
Mit **F. Brady** gemeinsam ausgeführte Verss. ergaben, dafs überhaupt die Alkalien eine beschleunigende Wirkung auf die Oxydation des Phenylhydroxylamins u. des Nitrosobenzols durch Wasserstoffsuperoxyd besitzen, dafs nur bei ihrer Ggw. neben Azoxybenzol auch Nitrobenzol entsteht. — Vf. nimmt jedoch an, dafs auch in alkal. Lsg. Phenylhydroxylamin zunächst zu Nitrosobenzol oxydiert wird, genau wie in neutraler Lsg., dieses aber bei Ggw. von Alkali zum Teil, bevor es zur Einw. auf das Phenylhydroxylamin gelangt, durch das miterzeugte Wasserstoffsuperoxyd (ein wenig auch durch den Luftsauerstoff) in Nitrobenzol übergeführt wird. Eine trockene benzolische Lsg von Phenylhydroxylamin lieferte auch bei 60—70-stündigem Durchleiten von Sauerstoff lediglich Azoxybenzol neben sehr geringen Mengen H_2O_2 und Harz. Das Auftreten geringer Mengen von Arylaminen neben den Azoxy-, bezw.

Nitrosoverbb. läfst sich nach der TRAUBE'schen wie ENGLER-WILD'schen Hypothese erklären, jedenfalls sind als wirkendes Agens Sauerstoffmoleküle u. nicht Sauerstoffatome anzunehmen. — Zum Schlufs weist Vf. auf die vor kurzem erschienene Broschüre von W. MANCHOT: „Über freiwillige Oxydation" (s. Ref. Seite 132) hin, nach der verschiedene Phenole u. Hydrazokörper durch Sauerstoff unter gleichzeitiger B. von Wasserstoffperoxyd oxydiert werden. Ähnlich verhalten sich auch einzelne gemischte Hydrazokörper (vergl. J. GROB, Inaug.-Diss. **1899**. Zürich). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 113—22. 22/1. [2/1.] Analyt.-chem. Lab. des eidgenössischen Polytechnikums. Zürich.) ROTH.

Emil Kohner, *Über die synthetische Darstellung des Iretols und einiger verwandter Phentetrolderivate.* Das auffallende Verhalten, das Triamidophenol im Vergleich mit Triamidobenzol beim Ersatz der Amido- durch Hydroxylgruppen bei Einwirkung von W. zeigt, hat Vf. veranlafst, das Verhalten von Derivaten des Triamidophenols gegen W. zu studieren.

Triamidophenol selbst giebt bei Einwirkung von W. sehr geringe Mengen eines N-freien Körpers vom F. 164° (Phentetrol?); hindernd wegen B. chinonartiger Nebenprodd. wirkt dabei offenbar der Umstand, dafs in p-Stellung zu einer NH_2-Gruppe die OH-Gruppe steht. Diesem Übelstande mufste sich durch Einführung von Alkylgruppen abhelfen lassen; von diesen Äthern, welche von der Pikrinsäure aus leicht zu erhalten sind, bot der Methyläther wegen seiner Beziehungen zum Iretol (DE LAIRE und TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2015; C. **93**. II. 821) besonderes Interesse.

Pikrinsäuremethyläther, nach CAHOURS' Angaben dargestellt, wird durch Zinn u. verd. HCl bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur zum Dichlorhydrat des *Diamidodioxybenzolmethyläthers*, $C_6H_2(NH_2)_2(OH)OCH_3 \cdot 2HCl$ — fast farblose, zu baum- oder farnkrautähnlichen Komplexen vereinigte Nädelchen (aus 4%iger HCl), die bei längerem Verweilen an feuchter Luft sich in eine schmierige, gelbbraune M. verwandeln und in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ keine Färbung geben — reduziert, indem schon während der Reduktion eine NH_2-Gruppe durch OH ersetzt wird. Durch Einw. von Acetanhydrid bei 100° entsteht daraus die *Triacetylverbindung*, $C_6H_2 \cdot OCH_3(O \cdot C_2H_3O)(NH \cdot OC_2H_3)_2$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 194—196° (unkorr.). Wird das Chlorhydrat mit W., dem etwas Zinnchlorürlsg. zugesetzt ist, 24 Stunden lang unter Durchleiten von CO_2 am Rückflufskühler gekocht, so werden die beiden übrigen NH_2-Gruppen durch Hydroxyle ersetzt, und es entsteht ein *1,2,4,6-Phentetrolmonomethyläther* vom F. 186° (Formel nebenstehend), der mit dem *Iretol* von DE LAIRE u. TIEMANN identisch ist. Die Acetylierung desselben führt zur Bildung einer *Triacetylverbindung*, $C_6H_2(OCH_3) \cdot (OC_2H_3O)_3$, F. 49° (unkorr.), Kp_{25}. 230°.



Pikrinsäureäthyläther, nach AUSSEN aus Pikrylchlorid in absolut alkoh. Lsg. mit Na gewonnen, verhält sich bei der Reduktion wie der Methyläther; bei Verwendung konz. HCl scheinen sich nebenher geringe Mengen von Triamidophenol, bezw. 1,2,4,6-Diamidobrenzkatechin zu bilden. Das mit 1 Mol. H_2O krystallisierende Dichlorhydrat des *Dioxydiamidobenzoläthyläthers* färbt sich an der Luft blafsviolett u. giebt in wss. Lg. weder mit $FeCl_3$, noch NH_3 eine Färbung. Durch Einw. von W. entsteht daraus der *1,2,4,6-Phentetroläthyläther*, farblose Krystallnadeln (aus W.), F. 220° (unkorr.), der beim Acetylieren eine *Triacetylverbindung*, $C_6H_2(OC_2H_5)(O \cdot C_2H_3O)_3$, farblose Krystalle (aus Bzl. + Lg.), F. 74°, Kp_{17}. 232°, liefert. (Monatshefte f. Chemie **20**. 926—41. 16/1. [3/11.* 1899.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) HELLE.

Alfred Einhorn, *Über die Reduktion von Benzylamincarbonsäuren* (II. Mittlg.).

Wie früher die o-Säure (LIEBIG's Ann. **300**. 156; C. **98**. I. 1026), hat Vf. jetzt die *p-Benzylamincarbonsäure*, die *p-Diäthylbenzylamincarbonsäure* u., als in der Seitenkette substituierte, die *Phenylamidoessigsäure* mit Na und sd. Fuselöl behandelt. Wie die *Dimethylverbindung* (FRIEDLÄNDER, MOSCZYC, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1140; C. **95**. II. 92), zers. sich durch Natriumamalgam auch die p-Diäthylbenzylamincarbonsäure zu Dialkylamin und p-Toluylsäure; durch Na und sd. Fuselöl erfolgt gar keine Spaltung, sondern nur Hydrierung zu zwei cis-transisomeren *Hexahydrosäuren*; stickstofffreie Reduktionsprodd., wie sie in der o-Reihe zur Konstitutionsbestimmung verwendet wurden, erhält man in der p-Reihe nicht. Aus Analogiegründen ist die feste, in Alkalien lösl. *Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure* als *trans-*, die flüssige, in Alkalien unl. Säure als *cis-Säure* bezeichnet worden. Die *hydrierten p-Benzylamincarbonsäuren* sind beide fest, aber ohne scharfen F., ihre Stellung ist zweifelhaft. Die Einw. von Na und sd. Amylalkohol auf *p-Methylolbenzoësäure* liefert zwei hydrierte SS., die aber wahrscheinlich *p-Dihexahydrodibenzyldicarbonsäuren* sind. — Aus *β-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäure* entsteht durch salpetrige Säure eine wohl charakterisierte neue S. von der Zus. einer *Diazosäure*, $HO_2C\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2N_2O$. Diese S. giebt aber die LIEBERMANN'sche Rk. nicht, hat den F. 183°, läßt sich weder in saurer, noch in alkal. Lsg. mit Basen oder Phenolen kuppeln, ist gegen sd. W. sehr beständig; durch sd. Salzs. entsteht ein N-freies, Cl-haltiges Prod., das aber nicht identifiziert werden konnte. — Die *cis-p-Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure* ist sogar gegen schmelzendes Kali beständig, ebenso ihr Jodmethylat; das Methylammoniumhydrat wird aber gespalten unter B. von Basen und einer ungesättigten S. (*Methylentetrahydrobenzoësäure*, $CH_2 : C_6H_7\cdot CO_2H$?). Die entsprechende trans-Verb. ist sogar gegen Kali beständig.

Phenylamidoessigsäure wird, weil das Carboxyl nicht am Benzolkern sitzt, überhaupt nicht hydriert, aber zum Teil verändert zu *Phenyl-i-amyloamidoessigsäure*, $C_6H_5\cdot CH(CO_2H)NH\cdot C_5H_{11}$. Diese S. zers. sich in der Wärme in CO_2 und *Benzyl-i-amylamin*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_5H_{11}$ (s. ZAUNSCHIRM, LIEBIG's Ann. **245**. 284; C. **88**. 284); vgl. die B. von *Di-i-amyl-p-phenylendiamin* aus *p-Phenylendiamin*, Na und sd. Amylalkohol (v. BAEYER). (LIEBIG's Ann. **310**. 189—94. 29/12. [10/11.] 1899. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) BASSOW.

Alfred Einhorn und **Karl Ladisch**, *Reduktion der p-Benzylamincarbonsäure.* Die Reduktion der salzsauren *p-Benzylamincarbonsäure*, $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_3Cl$, erfolgt in sd. (von Basen befreitem) Amylalkohol durch stark überschüssiges Na in etwa 2 Stdn. Nach Entfernung des A. und der Fettss. wird die mit Salzsäure eingedampfte Masse mit absol. A. extrahiert, und das dadurch gewonnene Gemisch der Chlorhydrate durch Methylalkohol getrennt, in dem das Salz der *β*-Säure wl. ist. *β-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäure*, $C_8H_{15}NO_2 = O\cdot CO\cdot C_8H_{10}\cdot CH_2\cdot NH_2$. B. Aus dem salzsauren Salz durch Ag_2O. Kleine, hygroskopische Würfel aus A. durch Aceton. F. 220—229°. In W., A. und Methylalkohol ll., in Ä. und Chlf. wl. Ist sehr hygroskopisch u. in Kali unl. Wird durch Natriumamylat in sd. Amylalkohol zum Teil in die *α*-S. verwandelt. Liefert in salzsaurer Lsg. mit salpetriger S. eine S. $C_8H_{14}N_2O_3$. Salze. $C_8H_{15}NO_2\cdot HCl$; Würfel, in W. und sd. A. ll., in k. Methylalkohol und Chlf. unl.; Zers. bei 260—268°. $C_8H_{15}NO_2\cdot HBr$; Würfel aus Methylalkohol durch Essigester; in W. und A. ll., in Ä. unl. $C_8H_{15}NO_2\cdot HJ + 2H_2O$; kleine Würfel aus Eg.; Zers. bei 190—195°. Platindoppelsalz, $(C_8H_{15}NO_2\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$ orange Tafeln aus W.; F. 234°. Golddoppelsalz, $C_8H_{15}NO_2\cdot HCl\cdot AuCl_3$; feine, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus W.; Zers. 208—223°. — *α-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäure*, $C_6H_{10}(CO_2H)\cdot CH_2\cdot NH_2$. Darst. Aus dem salzsauren Salz durch Ag_2O. Würfelförmige Krystalle aus A. durch Aceton; F. 270—280°. In verd. A. nicht ll., in absol. A. und in Ä. unl. In Alkalien l. $C_8H_{15}NO_2\cdot HCl$. Krystall-

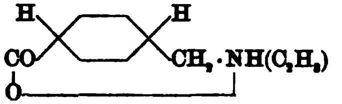
blättchen; rein durch Zers. der Benzoylverb. gewonnen. F. ca. 260°. In A. und Methylalkohol ll., in Ä. unl. Platindoppelsalz, $(C_8H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Dicke, mattgelbe Nadeln aus W. F. 260°. Golddoppelsalz; salmiakähnliche Gebilde aus W. Zers. ca. 150—160°. — *Salzsaures Salz des α-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäuremethylesters*, $C_9H_{17}NO_2 \cdot HCl$, wird beim Verestern der S. und Ausfällen des freien Esters aus der Ätherlösung mit HCl gewonnen. Krystallblättchen aus Essigester. F. 195—200°. — *Benzoyl-α-hexahydro-p-benzylamincarbonsäure*, $C_{15}H_{19}O_3N = C_6H_{10} \cdot (CO_2H) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch C_6H_5COCl und Ätzkali. Lange, verfilzte Nadeln aus wss. A. F. 177—178°. Wird durch Salzsäure bei 120° gespalten. — *Säure* $C_8H_{14}N_2O_3 = C_6H_{10}(CO_2H) \cdot CH_2N_2O$. B. Aus salzsaurer β-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäure durch Natriumnitrit in der Wärme. Weiße, prismatische Nadeln aus W. F. 183°. Wird durch sd. W. nur langsam zers.; in Soda l. Konz. Salzsäure liefert beim Kochen eine chlorhaltige, stickstofffreie Verb.; Blättchen aus Methylalkohol; F. 262°.

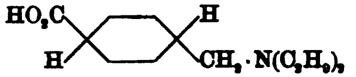
p-Methylolbenzoësäure. Darst. Aus ω-Chlor-p-toluylsäure durch sd. Barytwasser. F. 184°. In W. wl. (vgl. dagegen Löw, Liebig's Ann. **231**. 373; C. **86**. 232). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in sd. Fuselöl *p-Dihexahydrodibenzyldicarbonsäure*, $C_{16}H_{26}O_4 = (-CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H)_2$ (?), neben einer in Ä. unl. S. vom F. ca. 260°. Amorphe Fällung aus verd. Essigsäure. F. 140—147°. In Ä. l., in Chlf. und Bzl. unl. (Liebig's Ann. **310**. 194—204. 29/12. [10/11.] 1899. München. Chem. Lab. der Akad. d. Wissenschaften.) Rassow.

Alfred Einhorn und **Stavros C. Papastavros**, *Über die Reduktion der p-Diäthylbenzylamincarbonsäure*. Aus *ω-Chlor-p-toluylsäure* wurde zuerst der *Äthylester*, $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4(CH_2Cl) \cdot CO_2C_2H_5$, durch HCl in sd. A. dargestellt. Farbloses Öl. Kp. 260—280°. Daraus durch $HN(C_2H_5)_2$. *p-Diäthylbenzylamincarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{21}NO_2 = C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Stark basisches Öl. Kp. 277—280°. Wird durch längeres Kochen zur freien Säure, durch Salzsäure zu deren Hydrochlorid verseift. $C_{14}H_{21}O_2N \cdot HCl$; feine, weiße Nadeln aus A. F. 210°. — $(C_{14}H_{21}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$; kleine, goldgelbe Prismen aus A. F. 213°. — $C_{14}H_{21}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$; gelbe Nadeln aus A. F. 134°. — *p-Diäthylbenzylamincarbonsäureamid*, $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2] \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus ω-Chlor-p-toluylsäureamid durch Diäthylamin in sd. A. Feine Blättchen. F. 152°. Salzsaures Salz, weiße Krystalle aus A. F. 208°. — *p-Diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_4 \cdot [CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2] \cdot CO_2H$. B. Aus ω-Chlor-p-toluylsäure und Diäthylamin; Reinigung durch das salzsaure Salz, das mit Ag_2O zerlegt wird. Kann auch aus dem Ester durch sd. W. gewonnen werden. Salmiakähnliche Krystalle aus A. oder Benzol. F. 150°. $C_{12}H_{17}O_2N \cdot HCl$; kleine Blättchen aus A. F. 185°; aus W. prächtige Prismen + $2H_2O$. $(C_{12}H_{17}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$; orangefarbene Prismen aus W.; F. 202 bis 203°. $C_{12}H_{17}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$; gelbe, flache Blättchen; F. 156°. — *ω-Chlor-p-nitrotoluylsäure*, $C_8H_6NO_4$, entsteht quantitativ aus ω-Chlor-p-toluylsäure durch HNO_3 bei 15°. Hellgelbe Nadeln aus W. F. 139°. Liefert mit Diäthylamin das *salzsaure Salz* der *Nitro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{16}N_2O_4 \cdot HCl$. Kleine Prismen aus verd. A. F. 225°.

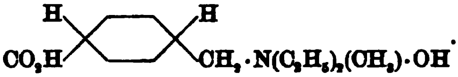
Zwei *Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäuren* entstehen durch Na in sd. Fuselöl. Beim Durchschütteln mit W. geht die *trans-Säure* in die alkal. Fl., während die *cis-Säure* im A. bleibt. *cis-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{23}O_2N =$ I. Darst. Das salzsaure Salz wird dem Amylalkohol durch verd. Salzsäure entzogen u. dann durch Kali zers. Farbloses, betäubend riechendes Öl. Kp. 275—280°. Ist in Alkalien unlöslich. $C_{12}H_{23}O_2N \cdot HCl$; feine Nadeln aus A. durch Ä. F. 166°. $C_{12}H_{23}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$; goldgelbe, prismatische Nadeln. Pikrat, $C_{18}H_{26}O_9N_4$; gelbe Nadeln aus Wasser. F. 163°. — *trans-Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure*,

$C_{12}H_{23}O_3N$ = II. Darst. aus dem Rückstand der mit Salzsäure angesäuerten alkal. Reaktionsflüssigkeiten durch Extraktion mit A. Reinigung durch das salzsaure Salz, das mit Ag_2O zers. wird. Krystalle aus W. F. 85—90°. $C_{12}H_{23}NO_3 \cdot HCl$, glänzende, hygroskopische Blättchen. F. 195°. $C_{12}H_{23}O_3N \cdot HCl \cdot AuCl_3$; goldgelbe, prismatische

I. 

II. 

Nadeln. F. 153°. Pikrat, $C_{18}H_{26}O_{10}N_4$; Nadeln aus W. F. 163—164°. — *cis-Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{27}O_2N$. B. Aus der S. durch A. und HCl in der Wärme; der freie Ester wird durch K_2CO_3 abgeschieden. Öl. Kp. im Vakuum 200°. In W. unl. Wird durch verd. Salzsäure verseift. — *cis-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäuremethylammoniumoxydhydrat:*

$C_{13}H_{27}O_3N$ = 

B. Aus dem Äthylester der cis-Säure entsteht mit CH_3J ein öliges *Jodmethylat*, das durch Ag_2O zum Oxydhydrat der freien S. verseift wird. Nadeln aus A. oder Essigester. F. 142°. Das Jodmethylat und das Hydrat werden durch verd. Kali nicht verändert, letzteres liefert mit h., höchstkonzentrierter Kalilauge neben basischen Ölen die *Methylentetrahydrobenzoësäure (?)*, $C_8H_{10}O_2$ = $CH_2 : C_6H_7 \cdot CO_2H$. Feine, leicht sublimierbare Nadeln aus Lg. F. 164°. Entfärbt Permanganat in Sodalsg. u. Brom in Chlf. (LIEBIG's Ann. **310**. 205—17. 29/12. [10/11.] 1899. München. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) RASSOW.

Alfred Einhorn u. **Hermann Pfeiffer**, *Über die Einwirkung von Natrium u. Amylalkohol auf Phenylamidoessigsäure. Phenylamidoessigsäure* liefert als salzsaures Salz mit Natrium im sd. Amylalkohol behandelt keine Hexahydros. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1590; C. **96**. II. 242), sondern neben viel unverändertem Ausgangsmaterial *Phenyl-i-amylamidoessigsäure*, die isoliert wird als *Nitrosophenyl-i-amylamidoessigsäure*, $C_{13}H_{18}N_2O_3$ = $NO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_5H_{11}) \cdot CO_2H$. B. Durch Salzs. und $NaNO_2$ in der Wärme. Feine, weiße Nädelchen aus W. oder Bzl.-Lg. F. 109°. Giebt die LIEBERMANN'sche Rk. und wird durch sd. konz. Salzs. gespalten zur *Phenyl-i-amylamidoessigsäure*, $C_{13}H_{19}NO_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_5H_{11}) \cdot CO_2H$. Mikrokrystallinisches Pulver aus Eg. Zers. ca. 252°. In Salzs. und Natronlauge l. Wird durch trockene Dest. gespalten zu CO_2 und *Benzyl-i-amylamin*, $C_{12}H_{19}N$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. Farbloses Öl. Kp_{720}. 236—239°. Salzsaures Salz; F. 253°. $(C_{12}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$; gelbrotes, krystallinisches Pulver. F. 203°. $C_{12}H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$; gelbe Blättchen aus W. F. 190°. — *Brenzkatechinkohlensäurebenzylisamylamid*, $C_{19}H_{23}NO_3$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N(C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Benzylisamylamin und Brenzkatechincarbonat bei vorsichtigem Erhitzen. Weiße, würfelförmige Krystalle, aus Lg. F. 74°. — Ein nach ZAUNSCHIRM (LIEBIG's Ann. **245**. 284) hergestelltes *Benzylisamylamin* war mit dem aus Phenyl-i-amylamidoessgsäure gewonnenen identisch. — Aus den alkal.-wss. Flüssigkeiten, die bei der Reduktion der Phenylamidoessigsäure mit Na und sd. Fuselöl erhalten wurden, ließs sich noch isolieren: eine *Säure* $C_8H_{14}O_3$ (?). Weiße Nadeln aus W. F. 133°. $(C_8H_{13}O_3)_2Ca$, weißes, mikrokrystallinisches Pulver. Die S. hat die Formel einer Hexahydromandels., ist aber eine ungesättigte Verb., entfärbt $KMnO_4$ u. Brom. (LIEBIG's Ann. **310**. 218—25. 29/12. [10/11.] 1899. München. Lab. der Akad. der Wissenschaften.) RASSOW.

Alfred Einhorn u. **Hermann Pfeiffer**, *Über Butylbenzylamine*. Vff. haben die

Verss. von Zaunschirm (Liebig's Ann. **245**. 283; C. **88**. 284) zur Darst. von Butylbenzylaminen aus Benzylidenverbb. durch Reduktion fortgesetzt. *i-Butylbenzylamin*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Salzsaures Salz; Nadeln; F. 175°. Golddoppelsalz; gelbe Blättchen; F. 190°. — *n-Butylbenzylamin*, $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot(CH_2)_3\cdot CH_3$. B. Aus der öligen Schiff'schen Base, die aus Benzaldehyd und n-Butylamin entsteht, durch Natriumamalgam in A. Öl. Kp_{718}. 226—230°. Ist in schwefelsaurer Lsg. gegen $KMnO_4$ beständig. Giebt ein öliges Nitrosoderivat. $C_{11}H_{17}N\cdot HCl$; weifse Nadeln; F. 241°; in W. wl. $C_{11}H_{17}N\cdot HCl\cdot AuCl_3$; grüngelbliche Blättchen aus W.; F. 155°. Platinsalz, rotbraunes, krystallinisches Pulver; F. 90°. — *Sekundäres Butylbenzylamin*, $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Aus dem *Einw.-Prod.* von *Benzaldehyd* auf sek. *Butylamin* (Öl; Kp. 216—220°) durch Natriumamalgam in A. Öl. Kp. 218—225°. $C_{11}H_{17}N\cdot HCl$; krystallinisches Pulver; F. 180°; in W. ll. $C_{11}H_{17}N\cdot HCl\cdot AuCl_3$; gelbes Krystallpulver aus W.; F. 185°. Platindoppelsalz, Öl. — *Tertiäres Butylbenzylamin*, $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3)_3$. B. In geringer Menge aus Trimethylcarbinoljodid und Benzylamin; Umwandlung in das Chlorid durch AgCl und Reinigung durch die Nitrosoverb. Farbloses Öl. Die Nitrosoverb. ist ölig. $C_{11}H_{17}N\cdot HCl$; weifses, krystallinisches Pulver aus A.; F. 228°; in W. ll., in Essigester unl. Golddoppelsalz; gelbes mikrokrystallinisches Pulver. F. 225°. Platindoppelsalz; rotbraun; F. 221°. (Liebig's Ann. **310**. 225—29. 29/12. [10/11.] 1899. München. Chem. Lab. der Akad. der Wissenschaften.) Rassow.

J. Bredt und **H. Hof**, *Über Chloryl- und Bromylphtalimid und deren Umwandlung in Isatosäureanhydrid und Acetylanthranil.* Von E. Erdmann ist kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2159; C. **99**. II. 665) mitgeteilt worden, dafs sich das *Isatosäureanhydrid* (I.) leicht durch die Einw. des Phosgens auf in W. gel. anthranilsaures Na gewinnen läfst; ebenfalls recht bequem ist, wie die Vff. gefunden haben, die Darst. des Anhydrids durch Erhitzen der aus den leicht zugänglichen Halogenimiden der Phtalsäure und Na-Alkoholaten entstehenden Carboxanthranilsäureester, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COOR$, mit Acetylchlorid. — *Bromylphtalimid* (II.) wird bereitet durch Einlaufenlassen von Bromwasser in eine auf 0° erhaltene, wss.-alkal. Lsg. von Phtalimid; Nadeln aus Bzl., die bei 180° erweichen und bei 206—207° geschm. sind; wird von Toluol unter B. von Benzylbromid in lebhafter Rk. zers.; h. A. verändert das Bromid ebenfalls leicht; mit W. tritt Zerfall in Phtalimid und unterbromige S. ein. — *Chlorphtalimid*, $C_8H_4ON_2Cl$. Darst.: Man leitet in 500 ccm W., die mit Eis gekühlt und durch ein Rührwerk in Bewegung erhalten werden, einen ziemlich lebhaften Chlorstrom und tropft gleichzeitig eine kalt gehaltene Lsg. von 20 g Phtalimid in 250 ccm W. + 6,4 g festem NaOH ein. Nadeln aus Bzl., welche bei 170°

I. $C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot CO\\CO\cdot O\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N\cdot Br$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\cdot COOCH_3\end{matrix}$

sintern und bei 183—185° schm. — Die Einw. von Na-Methylat auf die Stickstoffhalogenide ergiebt bei hinreichender Verdünnung der Reaktionsflüssigkeit ausschliefslich den *Carboxanthranilsäuredimethylester*, $CH_3OOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COOCH_3$, während in konz. Lsgg. die gleichzeitige Entstehung des *Harnstoffes*, $CH_3OOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot COOCH_3$ (Krystalle aus Methylalkohol, Toluol, $CHCl_3$; F. 142 bis 143°; die aus $CHCl_3$ abgeschiedene Substanz hält das Solvens, ähnlich dem Salicylid-Chloroform, äufserst fest und giebt dasselbe erst bei 100—110° ab), nicht zu vermeiden ist. Der Dimethylester bildet sich zu etwa 90% der Theorie; grofse, derbe Krystalle aus Lg.; F. 60—61°; Kp_{12}. 165—166°. — *Diäthylester*, $C_2H_5OOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COOC_2H_5$. Harte, derbe, ll. Krystalle aus Lg. oder Bzl.; F. 43—44°; Kp_{10}. 174°; fügt man zur Äther- oder Benzollsg. Na, so fällt unter H-Entw. als weifses Pulver das Na-Salz, $C_{12}H_{14}NO_4Na$, aus, welches auch mittels konz. Na-

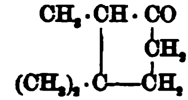
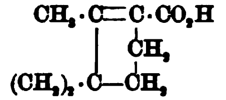
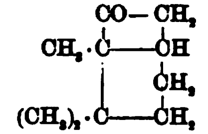
Äthylatlsg. erhältlich ist. — Durch Umsetzung der neutralen Ester mit 1 Mol.-Gew. Na-Alkoholat gewinnt man die *sauren Carboxanthranilsäureester*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COOR$, von welchen der *Äthylester* bei 128° unter Zers. schm. Nadeln bildet. Erhitzt man letzteren mit etwa der vierfachen Menge Acetylchlorid bis zum Aufhören der HCl-Entw., so scheidet sich das *Isatosäureanhydrid* (I.) gut krystallisiert und in quantitativer Menge ab; quadratische Tafeln des monoklinen Systems (FOCK); derbe, durchsichtige Krystalle aus A., welche sich bei 240° unter Aufblähen zers. — Unter der Einw. der Na-Alkoholate geht das Anhydrid zunächst in die Na-Salze von Carboxanthranilsäureestern über, welche dann durch W. in *Anthranilsäureester* umzuwandeln sind. Im Gegensatz zu dem schön riechenden *Methylester* dieser S. (Kp_{15}. 135,5°), besitzen der *Amyl-* u. *Isobutylester*, farblose Fll. vom $Kp_{12,5}$. 169—170°, bezw. $Kp_{12,5}$. 156—157°, fast keinen Geruch. — Durch achtstündiges Kochen des sauren Carboxanthranilsäureäthylesters mit Essigsäureanhydrid erhielten die Vff. das *Acetanthranil* (III.); Krystalle aus A. und Lg., die bei 75° erweichen und bei 79—80° schm.; Kp_{12}. 148—149°; l. sich beim Kochen mit W. unter B. von *Acetylanthranilsäure*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COCH_3$, seidenglänzende Nadeln vom F. 185°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 21—29. 22/1. [23/12. 1899.] Organ. Lab. der Techn. Hochschule. Aachen.) STELZNER.

Watson Smith, *Funktionen der o-Benzoylimidogruppe unter verschiedenen Bedingungen.* Der Methyläther der Anthranils. $C_6H_4<^{COOCH_3\ (1)}_{NH_2\ (2)}$ hat den Geruch des Orangeblütenöls. Andererseits ist die Gruppe $C_6H_4<^{CO\ (1)}_{NH\ (2)}$ im Indigo enthalten, und auf den Geschmaksinn wirkt die nahe verwandte Gruppe $C_6H_4<^{(1)\ CO}_{(2)\ SO_2}>NH$ des Saccharins. Der Vf. hebt hervor, daſs dieselbe Konfiguration die angenehme Wirkung auf Geruch, Gesicht und Geschmack hervorruft. Es hängt dies wohl auch damit zusammen, daſs sie kein Anilin im Organismus abspaltet und deshalb nicht toxisch wirkt. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 1085—86. 30/12; London Section [4/12.* 1899.].) BODLÄNDER.

Adolf Baeyer und **Victor Villiger**, *Über die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone.* (Zweite vorläufige Mitteilung.) Das wirksame Prinzip des CARO'schen Reagens (S. 295) ist eine Verb. von H_2SO_4 mit H_2O_2, denn eine ähnlich wirkende Fl. wird durch Zusatz von 5 Tln. konz. H_2SO_4 zu 1 Tl. einer 5%ig. wss. Lsg. von H_2O_2 erhalten. Bei Zusatz von einem Tropfen Aceton zu 1 ccm dieser Lsg. entsteht sofort das *Acetonsuperoxyd*, F. 132—133°, welches früher beschrieben wurde. Auch Tetrahydrocarvon verhält sich gegen obiges Reagens wie gegen das CARO'sche Reagens. — Verschiedene Verss. lassen die Folgerung zu, daſs bei der Einw. des CARO'schen Reagens auf Ketone mit offener Kette zuerst die einfachen Superoxyde entstehen. Diese wirken auf Jodkalium ein. Allmählich verwandeln diese einfachen Superoxyde sich in Polymerisationsprodukte, welche bei Einw. von konz. H_2SO_4 wieder die einfachen Superoxyde zurückbilden. So giebt z. B. *Diäthylketon* bei einstündiger Einw. des Reagens ein stechend riechendes Öl, Kp. 180°, welches beim Überhitzen lebhaft explodiert. Läſst man aber das Reagens 3 Stdn. lang einwirken, so entsteht das *Diäthylketonsuperoxyd*, $C_5H_{10}O_2$, $Kp_{0,5}$. 82—98°, jedenfalls ein Polymeres, wie der hohe Kp. anzeigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 124 bis 126. 22/1. [11/1.] München. Akad. d. Wiss.) HESSE.

William A. Noyes, *Über die Camphersäure; Synthese des 2,3,3-Trimethylcyklopentanons, eines Campherderivates.* Erhitzt man eine Mischung von Natriummethylmalonsäureäthylester und γ-Bromisocapronsäureäthylester, in absol. A. gel., auf dem Wasserbade u. verseift den entstehenden Ester, Kp_{12-15}. 170—180°, mit alkoh. KOH,

so wird die *2,3,3-Tetramethylhexan-1,2',6-säure*, $(CO_2H)_2 \cdot C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, erhalten, welche bei 175° beginnt sich zu zers., bei 185—190° vollständig geschmolzen ist und bei 190—200° quantitativ in *α-β-β-Trimethyladipinsäure* übergeht. Wird Trimethyladipinsäure mit 2 Teilen Kalk destilliert, so entsteht das *2,3,3-Trimethylcyklopentanon* (I.), welches früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 2291; C. **99.** II. 771) aus α-hydroxyciscampholytischer Säure dargestellt wurde. Ein Gemenge der Oxime beider Ketone schmolz bei derselben Temperatur, wie die Oxime allein, nämlich bei 104°. Durch diese Synthese des 2,3,3-Trimethylcyklopentanons u. durch die Synthese der i-Camphoronsäure durch Perkin ist die Richtigkeit der älteren Camphersäureformel von Perkin und der Campherformel (III.) von Bouveault (Chem.-Ztg. **21.** 761; C. **97.** II. 855) bewiesen. Der ciscampholytischen S. (Isolauronolsäure) kommt die Formel II. zu.

I.  II.  III. 

Vf. diskutiert noch einige Formeln von Campherderivaten. Bezüglich derselben sei auf das Original verwiesen. Ausführlichere Darlegung der Unterss. des Vf.'s erfolgt im American Chemical Journal. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33.** 54—58. 22/1. [27/12. 1899.] Terre Haute. U. S. A. Polytechn. Inst.) Hesse.

St. Schimansky, *Über die Ursache der Farbenveränderung des Kongorots durch Säuren.* Kongorot wird bekanntlich durch SS. blau. Man nahm bisher an, dafs dies die Farbe der freien Farbstoffs. sei. Dies ist nicht der Fall. Die freie Farbstoffs. ist braunrot und in W. l. Man kann sie erhalten, wenn man eine Lsg. von Kongo mit etwas überschüssiger HCl fällt u. nun so lange mit W. wäscht, bis das anfangs farblose Filtrat sich rosa färbt. Der Nd. auf dem Filter ist nun braunrot geworden u. l. sich in reinem W. mit rotbrauner Farbe. Der blaue Nd. ist eine lockere Verb. der Kongorots. mit HCl, die schon beim Waschen mit W. allmählich zers. wird. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien **1900.** 39—40. 16/1.) Muhlert.

O. A. Osterle, *Über Aloëemodin und Frangulaemodin.* Der früheren Darst. des Aloëemodins aus Aloïn (Arch. der Pharm. **237.** 81; C. **99.** I. 887) ist noch beizufügen, dafs bei Einw. von HCl auf Aloïn ein in Chlf. unl. dem Alonigrin (Tschirch und Pedersen Arch. der Pharm. **236.** 200; C. **98.** 118) ähnlicher Körper entsteht. Das durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Toluol und Eg. (Zusatz von Blutkohle) gereinigte Aloëemodin bildet orangegelbe Nädelchen vom F. 223—224°. — Behufs Darst. des Emodins aus Frangularinde wird letztere mit k. verd. NH_3 ausgezogen und der aus dem Auszug mit HCl gefällte Nd. nach dem Auswaschen u. Trocknen mit A. extrahiert. Die mit HCl etwas erhitzte alkoh. Lsg. wird dann mit W. gefällt, der wieder gewaschene Nd. scharf getrocknet u. mit h. Toluol extrahiert. Das aus dem Toluol sich abscheidende rohe Frangulaemodin wird wiederholt aus W., Toluol und zuletzt aus Eg. umkrystallisiert und bildet orangerote seidenglänzende Nadeln vom F. 250°. Beide Emodine sind isomere Verbb., $C_{15}H_{10}O_5$, die sich durch gewisse Farbrkk. unterscheiden. Erhitzt man z. B. die Emodine einige Zeit mit konz. H_2SO_4 und bringt einige Tropfen dieser Mischungen in W. und übersättigt mit NH_3, so entsteht bei Frangulaemodin eine kirschrote, bei Aloëemodin eine violette Färbung (das spektralanalytische Verhalten dieser Lsgg. ist nach Tschirch gleichfalls verschieden). Aloëemodin giebt mit Propionsäureanhydrid und einigen Tropfen H_2SO_4 erhitzt schwefelgelbe Nädelchen vom F. 152—153°, Frangulaemodin dunkelgelbe Nädelchen vom F. 121—122°. — Aus der Einw. von Benzoylchlorid auf eine Lsg.

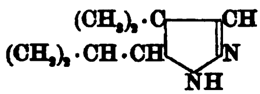
von Aloëemodin in Natronlauge resultiert eine *Tribenzoylverbindung*, $C_{15}H_7(C_6H_5CO)_3O_5$, grünlichgelbe Nädelchen vom F. 235°, während Frangulaemodin eine *Dibenzoylverbindung*, $C_{15}H_8(C_6H_5CO)_2O_5$, bräunlichgelbe Nädelchen vom F. 225° liefert. Beide Emodine lasse sich mit Sn und HCl reduzieren. (Arch. der Pharm. **237**. 699—704. 31/12. [8/11.] 1899. Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

Oskar Widman, *Zur Kenntnis der Usninsäure.* Durch Extraktion verschiedener Flechten (s. weiter unten) mit Bzl. oder Ä. gelang es dem Vf., drei verschiedene Usninss. zu isolieren, die durch Umkrystallisieren aus Bzl. gereinigt wurden, nämlich d-Usninsäure vom F. 203°, l-Usninsäure vom F. 203° und eine inaktive Usninsäure vom F. 191—192°. Der Vegetationsort, bezw. Breitengrad oder Höhe über dem Meer, oder die Jahreszeit scheinen keinen merklichen Einfluſs auf die Art der in den Flechten befindlichen S. auszuüben. Dagegen zeigen nicht nur verschiedene Flechtenarten, sondern auch verschiedene Varietäten derselben Art Unterschiede sowohl in Qualität, als auch in Quantität der Usninsäure.

d-Usninsäure, $C_{18}H_{16}O_7$, aus Usnea barbata var. hirta, var. γ-plicata u. Cladonia rangiferina silvatica. In der Cladonia war die S. mit der inaktiven Modifikation gemischt. F. 203°. $[\alpha]_D$ in Chlf. bei ca. 12° = +49,2—49,55° (p = 1,7—2. D. 1,49 bis 1,495). *l-Usninsäure*, aus Cetraria nivalis Ach., C. cucullata Bell. und Cladonia rangiferina alpestris Hoffm. F. 203°. $[\alpha]_D$ in Chlf. bei 12—14° = —48,55—49,58° (p = 1,9—2. D. 1,488—1,4925). *r-Usninsäure*. Durch Mischung gleicher Teile d- u. l-S. in Bzl. oder aus den Extrakten von Cladonia rangiferina durch Umkrystallisieren des Säuregemisches aus Bzl. F. 191—192°. Alle drei SS. sind unl. in W., wl. in A. und Lg., l. in h. Ä., ll. in h. Bzl. und Eg. Gelbe Nadeln, lange, vierseitige Prismen oder länglich sechsseitige Tafeln. Die Natriumsalze zeigen zunächst keinen scharfen Wassergehalt. Trocknet man jedoch bei 130° und läſst dann an der Luft über Nacht stehen, so nehmen die Salze 2 Mol. W. auf. Diese werden vom aktiven Salz im Vakuumexsikkator leicht wieder abgegeben, während das inaktive Salz mehrere Tage lang keinen bemerkenswerten Verlust zeigt. Die Salze krystallisieren in langen, platten Nadeln oder vierseitigen, länglichen Blättern von der Zus. $C_{18}H_{15}O_7Na$ (+ $2H_2O$). Ester der Usninsäure konnten auf keine Weise erhalten werden. Die S. wird leicht oxydiert. Kaliumpermanganat bildet CO_2, Essigs. und Oxalsäure und als Zwischenprod. Usnonsäure (s. u.). Sie wird nicht in saurer, wohl aber in alkal. Lsg. durch Zinkstaub oder Natriumamalgam reduziert. Sie läſst sich weder acetylieren, noch benzoylieren. Jod und Kalilauge giebt Jodoform, und mit Eisenchlorid tritt eine braunrote Färbung in alkoh. Lsg. auf. *d-* und *l-Usninsäureoxim*, $C_{18}H_{17}NO_7$. Beide entstehen in alkal. Lsg. mit Hydroxylamin u. fallen nach einigen Stunden beim Ansäuern aus, sll. in den meisten Solvenzien. Lassen sich nicht durch Umkrystallisieren reinigen. F. zwischen 100 und 145°. *r-Usninsäureoxim*, $C_{18}H_{16}O_6NOH$, entsteht analog. Kurze, prismatische Nädelchen, wl. in A. u. Eg. F. 243—244°. *r-Usninsäureacetoxim*, $C_{18}H_{16}O_6NOCOCH_3$. Das Oxim wird mit Essigsäureanhydrid gekocht. Hellgelbe, platte Nadeln oder Blätter. F. 194° unter Zers. *d-Usninsäureoximanhydrid*, $C_{17}H_{15}O_4{<}{}^{N}_{CO}{>}O$. d-Usninsäure wird in Benzol gel. und mit einer alkoh. Lsg. von 2 Mol. Hydroxylaminacetat gekocht und die Lsg. konzentriert. Spröde, lange Prismen oder längliche, vierseitige Tafeln. F. 230°, wl. in h. A. und Bzl. Löst man die Verb. in einer Lsg. von Natrium in Methylalkohol und dampft schnell ein, so erhält man eine *Verbindung* $C_{19}H_{19}NO_7$. Hellgelbe, kurze, quadratische Prismen aus Methylalkohol. F. 147° unter Zers. *d-Usninsäuresemicarbazon*, $C_{19}H_{19}N_3O_7$. Die Säure wird in sd. Bzl. gel., in sd. A. gegossen, mit einer konz. Lsg. von salzsaurem Semicarbazid versetzt u. eingedampft. Wird durch Auskochen mit Bzl. gereinigt, zll. in verd. A., zers. sich bei 219—220°. *l-Usnin-*

säuresemicarbazon wird analog dargestellt und hat die gleichen Eigenschaften. *r-Usninsäuresemicarbazon.* Zers. sich bei 211°. *d-Usninsäureanilid* ist schon bekannt. F. (unbestimmt) 157—158°. $[\alpha]_D^{16}$ in Chlf. = +28,6° (p = 2,53. D. 1,4795). *l-Usninsäureanilid*, $[\alpha]_D^{15}$ = —28,45° (p = 1,19. D. 1,4845). *r-Usninsäureanilid*, F. scharf bei 232°. *d-Usninsäureoximanilid*, $C_{24}H_{22}N_2O_6$. Das Anilid wird in wenig Bzl. gel. und mit alkoh. Lsg. von 2 Mol. Hydroxylaminacetat eine Stunde gekocht. Gelbe, glänzende Prismen vom F. 222—230°. Zers. sich beim Umkrystallisieren. *r-Usninsäureamid*, $C_{18}H_{15}O_6NH_2$. Eine benzolhaltige, alkoh. Lsg. der S. wird mit konz. Ammoniak 2 Stdn. gekocht. Dann wird mit Essigsäure angesäuert. Durch Waschen mit Kalilauge werden die Krystalle gereinigt. Rhombische Tafeln aus Eg. F. 245—246°. *r-Usninsaures Piperidin*, $C_{18}H_{16}O_7C_5H_{11}N$. Durch Kochen der Komponenten in benzolalkoh. Lsg. Platte Nadeln oder Blätter, F. 191°. *d-Usninsäurebisphenylhydrazidanhydrid*, $C_{30}H_{26}N_4O_4$. Ein Gemenge von gleichen Teilen Usnins. und Phenylhydrazin wird in alkoh. Lsg. 2½ Stdn gekocht und mit Essigsäure angesäuert. Gelbe, dicke Krystalle aus Eg. F. 233°. *r-Usninsäurebisphenylhydrazidanhydrid* wird ebenso erhalten. Kleine, rhombische Tafeln. F. 267°. *r-Usninsäure-m-p-toluylendiamid*, $C_{18}H_{15}O_6NHC_6H_3(CH_3)NH_2$. Berechnete Mengen der Komponenten werden in Benzollsg. gekocht. Kleine, undeutliche Krystalle aus Eg. F. 217° unter Zers. Da kein Chinoxalinderivat bei dieser Rk. entsteht, ist die Carbonylgruppe der Usninsäure nicht mit dem Carboxyl oder einem zweiten Carbonyl vereinigt. (Fortsetzung folgt.) (LIEBIG's Ann. **310**. 230—64. [26/11. 1899.] Upsala. Lab. d. Univ.) POSNER.

Adolf Franke, *Über die Umlagerung des Bisisopropylazimethylens in ein Pyrazolinderivat (4,4-Dimethyl-5-isopropylpyrazolin).* Isobutyraldazin (Monatshefte für Chemie **19**. 524; C. **99**. I. 416; s. auch J. pr. Chem. [2] **58**. 464; C. **99**. I. 253) wird durch verd. HCl ziemlich glatt in Isobutyraldehyd u. Hydrazinchlorhydrat gespalten, dagegen durch konz. HCl in der Kälte in ein gut krystallisiertes Chlorhydrat umgewandelt, aus dem durch Alkalien nicht das Aldazin, sondern das ihm isomere 4,4-Dimethyl-5-isopropylpyrazolin (s. nebenstehende Formel) freigemacht wird. Die Umlagerung erfolgt schon durch die konz. S., indem wahrscheinlich aus der zunächst durch Anlagerung von HCl entstehenden



Verb. $(CH_3)_2CH\cdot CH(Cl)\cdot NH\cdot N : CH\cdot C(H)(CH_3)_2$ (H) und (Cl) als HCl austreten; das gebildete Chlorhydrat ist dasjenige des Pyrazolinderivates, da es beim Kochen mit verd. oder konz. HCl kaum angegriffen wird. Die Umlagerung in das Pyrazolinderivat wird auch durch Maleïnsäure bewirkt, Isobutyraldazin folgt mithin nicht der von CURTIUS und ZINKEISEN (J. pr. Chem. [2] **58**. 310; C. **98**. II. 1249) aufgestellten Regel, wonach die Umlagerungsfähigkeit der substituierten Azimethylene an das Vorhandensein einer Methylgruppe gebunden sein soll.

Im Anschlusse an diese Beobachtungen hat Vf. festgestellt, dafs auch Dimethyl- und Diäthylketazin keine Umlagerung in Pyrazolinderivate erleiden, sondern durch konz. HCl glatt in Keton u. Hydrazinchlorhydrat zerfallen; ebenso werden Propion- u. Capronaldazin, wenn auch nicht so glatt wie die Ketazine, in den entsprechenden Aldehyd und Hydrazinchlorhydrat gespalten.

Isobutyraldazin (Bisisopropylazimethylen), $(CH_3)_2CH\cdot CH : N\cdot N : CH\cdot CH(CH_3)_2$. B. aus 2 Mol. reinen Isobutyraldehyds und je 1 Mol. Hydrazinsulfat und Na_2CO_3 in konz. wss. Lsg. Flüssig, Kp. 163°. Wird durch verd. HCl und H_2SO_4 in der Wärme, sowie konz. H_2SO_4 in der Kälte in Isobutyraldehyd und das entsprechende Hydrazinsalz gespalten; dagegen liefern konz. HCl, rauchende HJ und Maleïnsäure unter Umlagerung Salze des Pyrazolins. Mit 2 Mol. Jodäthyl giebt es eine krystalli-

sierte Verb., fast weiſse, zarte Nadeln (aus A. und Chlf.), die wahrscheinlich ein Gemenge des Mono- und Dijodäthyladditionsprod. ist. Silbersalz, $C_8H_{16}N_2 \cdot AgNO_3$. Krystalle (aus A.), F. 115° (Zers., bei 95° Verfärbung).

4,4-Dimethyl-5-isopropylpyrazolin (Formel s. o.). B. durch Zerlegen der Salze des Pyrazolins durch Alkali oder Kochen mit W. Wasserhelles, etwas dickliches Öl von intensivem, an Campher u. etwas an NH_3 erinnernden Geruch, Kp. 200° (202,5° korr.); wird bei —20° nicht fest. Giebt die WIRSING'sche Pyrazolinrk., dagegen keine Färbung mit Bichromat und H_2SO_4. Chlorhydrat, $C_8H_{16}N_2 \cdot HCl$. Entsteht sowohl aus dem Pyrazolin, als aus Isobutyraldazin durch konz. HCl; Krystalle (aus h. A.), monoklin-holoëdrisch (MURT-MURGOCI), F. 149,5° (korr.). Jodhydrat, $C_8H_{16}N_2 \cdot HJ$. Aus Isobutyraldazin und rauchender HJ; farblose Krystalle (aus A.). *Acetylverbindung*, $C_8H_{15}N_2 \cdot C_2H_3O$. Wasserhelles, dickliches Öl, Kp_{18}. 120—125°. — *Benzoylverbindung* (nach SCHOTTEN-BAUMANN). Feine Nädelchen (aus verd. A.), F. 70°. — Mit Jodäthyl giebt das Pyrazolin ein in reinem Zustande nicht dargestelltes Additionsprod.; es addiert lebhaft Brom und entfärbt alkal. (Na_2CO_3) Permanganatlösung sofort schon in der Kälte. Ist gegen SS., Alkalien und reduzierende Mittel (NaHg, Na und sd. A.) auſserordentlich beständig; Chromsäuregemisch und saure Permanganatlsg. zerstören es vollständig, bei der Oxydation mit 0,5%ig. kalter $KMnO_4$-Lsg. entstehen Diisopropylketon und ein wahrscheinlich als Zwischenprodukt auftretender krystallisierter Körper, $C_8H_{14}ON_2$, Kp. 245° (unkorr.; 4,4-Dimethyl-5-isopropyloxypyrazol?), neben einer Reihe niederer Oxydationsprodd., wie Isobutters., α-Oxyisobutters., Essigs., Aceton, Oxals. und geringen Mengen einer krystallisierten S. vom Molekulargewicht etwa 160.

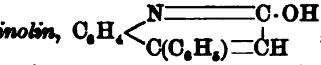
Propionaldazin (Bisäthylazimethylen), $C_2H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_2H_5$. B. aus Propionaldehyd (Kp. 49—51°), Hydrazinsulfat und Na_2CO_3-Lsg. Wasserhelles, leicht bewegliches Öl, Kp. 144—146°; wird in äth. Lsg. durch trockenen Chlorwasserstoff fast glatt in Hydrazinchlorhydrat und Propionaldehyd gespalten, nebenher bilden sich geringe Mengen eines campherartig riechenden Öles (Pyrazolinderivat?) — *Capronaldazin (Bisnormalamylazimethylen)*, $C_5H_{11} \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_5H_{11}$. Wasserhelles, dickflüssiges Öl von charakteristischem Aldazingeruch, Kp. 246°. Wird in äth. Lsg. durch trockenes HCl-Gas in Capronaldehyd und Hydrazinchlorhydrat zerlegt. (Monatshefte f. Chemie **20**. 847—75. 16/1. [19/10.* 1899.] Wien. Lab. d. Hofrats LIEBEN.)

HELLE.

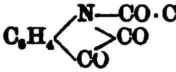
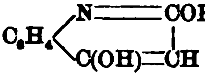
Rudolf Camps, *Synthese von α- und γ-Oxychinolinen.* I. Mitteilung. Über den ersten Teil der Arbeit ist schon (S. 137) berichtet worden. — Das durch kurzes Erhitzen von 13,5 g o-Amidoacetophenon und 14 g Propionsäureanhydrid dargestellte *Propionyl-o-amidoacetophenon*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, vom F. 69° (9,5 g) geht in einer sd. Lsg. von 100 ccm A. und 300 ccm W. auf Zusatz von 3 g NaOH, in 20 ccm W. gel., nach $1^1/_2$-stündigem Kochen in *α-Oxy-β-methyl-γ-methylchinolin*, $C_{11}H_{11}NO$, vom F. 266° (identisch mit KNORR's *β-γ-Dimethylcarbostyril*) über (Ausbeute ca. 80%). Daneben (dem Rohprod. mittels Bzl. entzogen) entsteht in geringer Menge o-Flavanilin und *Propionyl-o-flavanilin*, $C_{19}H_{18}N_2O$, F. 137°. Letztere Verb. entsteht auch durch Einw. von 1 Mol. Propionsäureanhydrid auf 1 Mol. o-Flavanilin und bildet gelbliche Nadeln, welche mit sd. HCl in Propionsäure und salzsaures o-Flavanilin gespalten werden. Die vom obigen abgesaugten Oxydimethylchinolin abfallenden alkal. Mutterlaugen enthalten etwas *α-Äthyl-γ-oxychinolin*, $C_{11}H_{11}NO$, aus h. W. mit 1 H_2O in Nadeln kryst., F. 184—185° (bei 120—130° getrocknet), welches in seinem ganzen Verhalten dem α-Methyl-γ-oxychinolin durchaus gleicht ($HgCl_2$-Doppelsalz, F. ca. 220°, Pikrat, F. 166—167°, Platinsalz, F. 190°).

In analoger Weise entsteht aus *Butyryl-o-amidoacetophenon*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, das *α-Oxy-β-äthyl-γ-methylchinolin*, $C_{12}H_{13}NO$ (4-stünd. Er-

hitzen, Ausbeute ca. 80%), seidenglänzende Nadeln aus h. A. vom F. 226° neben wenig o-Flavanilin, *Butyryl-o-flavanilin*, $C_{20}H_{20}N_2O$ (weifse Blättchen vom F. 104°), und *γ-Oxy-α-propylchinolin*, $C_{12}H_{13}NO$, F. 166°, aus heifsem W. mit 1 H_2O kryst. (Platinsalz, F. 228°).

Aus *Acetyl-o-amidobenzaldehyd*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ (Darst.: Molekulare Mengen o-Amidobenzaldehyd u. Essigsäureanhydrid, mit je ½ Vol. Ä. verd., werden 24 Stdn. stehen gelassen; Ausbeute fast quantitativ), entsteht ebenso (7,2 g Aldehyd, 50 ccm A., 500 ccm W., 2,5 g NaOH, 2-stünd. Kochen) *α-Oxychinolin* (*Carbostyril*, Ausbeute 80%). Aus *Acetyl-o-amidobenzophenon*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (6 g Keton, 50 ccm A., 150 ccm W., 1,5 g NaOH, 2-stünd. Kochen), wird *α-Oxy-γ-phenylchinolin*, , erhalten (ca. 80% Ausbeute), Prismen aus h. A. vom F. 259°, fast unzers. destillierbar, wl. in h. W., Ä., Lg., Chlf., CS_2, l. in h. Bzl. und k. Eg. Die Base hat schwach sauren u. basischen Charakter, ihre Salze werden durch W. zersetzt. Wird sie mit der zehnfachen Menge Zinkstaub im Wasserstoffstrome erhitzt (Verbrennungsrohr), so destilliert *γ-Phenylchinolin* über (schwefelsaure Lsg. dieser Base fluoresziert blau, Platinsalz F. 245°).

In gleicher Weise, wie die Acidylderivate von o-Amidoketonen und Aldehyden, reagieren auch Acidylderivate von o-Amidoketonss., bezw. deren Anhydriden. So entsteht aus 4,7 g n-Acetylisatin (I. Darst.: 5 g Isatin werden mit 10 g Essigsäureanhydrid ½ Stunde gelinde gekocht) durch einstündiges Kochen mit einer Lsg. von 2,5 g NaOH in 150 ccm W. *α-Oxycinchoninsäure* (II. Ausbeute ca. 80%), welche behufs Reinigung mit Aceton ausgezogen (Entfernung von durch Verseifung zurückgebildetem Isatin) und aus viel sd. W. umkrystallisiert wird. Seidenglänzende, mit 1 H_2O kryst. Nadeln vom F. ca. 340°. Die S. geht, mit 5 Tln. PCl_5 auf 120° erhitzt, in Chlorcinchoninsäure, F. ca. 224°, über, welche mit Natriumäthylat leicht *α*-Äthoxylcinchoninsäure bildet.

I.  II. III. 

α-γ-Dioxychinolin (III.) (vgl. S. 137), durch Eintragen von Na-Draht (3 g) in eine Lsg. von Acetyl-o-amidobenzoësäureester (10 g) in Toluol (75 g) dargestellt, wird durch A. oder Aceton von nebenbei entstandener Acetylamidobenzoës. getrennt (Ausbeute ca. 60%). (Arch. der Pharm. **237**. 659—91. 31/12. [27/10.] 1899. Karlsruhe. Chem.-pharm. Lab. d. Techn. Hochschule.) v. Soden.

S. Levites, *Über Glutinpeptonbrom- und jodhydrat.* Paal hat salzartige Verbb. des Glutinpeptons mit HCl dargestellt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1203; C. **92**. I. 822) und dieselben Verbb. aus Hühnereiweifs erhalten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1827; C. **94**. II. 329). Vf. erhielt beinahe genau nach der von Paal gegebenen Vorschrift die analogen Verbb. mit HBr und HJ. Das Glutinpeptonbromhydrat ist eine sehr hygroskopische, schneeweifse Masse, die sich bald bräunt unter Bromabspaltung und an der Luft zu einer dickflüssigen leimartigen Masse zerfliefst, ll. in W., Äthyl- und Methylalkohol. Es wird aus der alkohol. Lsg. durch Ä. gefällt, nicht aber aus wss. Lsg., es giebt mit Millon's Reagens eine deutliche Färbung, zeigt die Biuretrk., wird durch Gerbsäure nicht gefällt, wohl aber durch Phosphorwolframsäure. Glutinpeptonjodhydrat stellt weifse, leicht zu Pulver zerreibliche Flocken dar, ist in seinen Rkk. dem Bromhydrat sehr ähnlich, unl. in Ä., nur wenig hygroskopisch und kann ohne Zers. bis 110° erwärmt werden. F. über 130°. Es ist bisher noch nicht einheitlich, wenn auch mit ziemlich konstantem Jodgehalt dargestellt worden. (Chem.-Ztg. **24**. 14—15. 10/1. St. Petersburg.) Woy.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Rudolf Abel und **Paul Buttenberg**, *Über die Einwirkung von Schimmelpilzen auf Arsen und seine Verbindungen. Der Nachweis von Arsen auf biologischem Wege.* Vff. erörtern im ersten Teile der vorliegenden Arbeit die Rolle der Schimmelpilze bei der Entstehung von Arsenvergiftungen in Zimmern mit arsenhaltiger Wandbekleidung.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit dem Nachweis von As u. seiner Verbb. mit Hilfe von Schimmelpilzen. Vff. stellten fest, dafs die entwickelungshemmende Kraft der Arsenverbb. den Mikroben gegenüber keine gleichmäfsige ist; am geringsten ist sie gegenüber den Schimmelpilzen. Auch fanden sich nur unter dieser Gruppe von Mikroorganismen Vertreter, welche As_2O_3 unter Knoblauchgeruch zu zerlegen vermochten; unter 40 Schimmelpilzen, die aus der Luft, den verschiedensten verschimmelten Substraten, u. a. auch aus Tapeten, isoliert wurden, wurden zehn beobachtet, welche die erwähnte Rk. hervorriefen; zu ihnen gehörten namentlich Aspergillineen, spärlicher Mucorineen. Für den geeignetsten erkannten Vff. das Penicillium brevicaule, welches bereits Gosio für den Nachweis von As empfohlen hatte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1024; C. **97**. I. 1218). Vff. mischen die fein verteilte, zu unters. Substanz mit gekrümmeltem Graubrot in einem Erlenmeyer'schen Kolben (Fll. läfst man davon völlig aufsaugen), event. unter Anfeuchten mit etwas W., verschliefsen den Kolben mit Watte, sterillisieren im Dampfstrome und impfen dann den Inhalt mit einer Pilzemulsion, die aus einem mit sporenreicher Kultur bewachsenen Kartoffelkeil in Nährbouillon, Pepotonkochsalzlsg. oder sterilisiertem W. bereitet worden ist. Der Kolben wird aufser mit dem Wattebausch noch mit einer Gummikappe verschlossen. Die Kultur läfst man entweder bei Zimmertemperatur oder noch besser bei 37° vor sich gehen. Die Prüfung auf Entw. von flüchtigen Arsenverbb. beginnt schon, sobald frische Pilzrasen sichtbar sind; stets sind diese nach 48—72 Stdn. sehr üppig eingetreten. Eine Kontrollkultur ist zu gleicher Zeit (Brot ohne Untersuchungsmaterial) anzulegen. Ohne Schwierigkeiten gelang es, noch 0,01 mg As_2O_3 deutlich durch den Geruch nachzuweisen, häufig sogar nur noch 0,001 mg. Der Gehalt des Brotnährbodens an As_2O_3 kann ein unbegrenzt grofser sein, ohne dafs die Rk. versagt, nur mufs man dafür sorgen, dafs das Brot nicht überall gleichmäfsig stark mit As_2O_3-Lsg. durchtränkt ist. In Nährlsgg. wächst der Pilz noch bei einem Gehalte von $1 As_2O_3$ zu 300—400 Fl. unter lebhafter Knoblauchgeruchsbildung. Man hat daher dafür zu sorgen, dafs in den Brotkolben „Brotinseln" vorhanden sind, in denen der As-Gehalt obige Grenze nicht überschreitet. Man erreicht dies durch die Ggw. von trocknen arsenfreien oder -armen Brotkrümmeln, die an der Oberfläche liegen bleiben, und nur von der Pilzaufschwemmung durchtränkt werden.

Selbst die unl. Arsenverbb. sind auf diesem Wege mittels Penicillium brevicaule nachweisbar. Beim Realgar, Auripigment, Scheelschen Grün, Schweinfurter Grün lag die Empfindlichkeitsgrenze bei 0,01 mg, beim met. As bei 0,1 mg. Sb-, P-, Bi- u. zahlreiche andere Elemente und deren Verbb. gaben die Rk. nicht, so dafs dieselbe als eine für die Verbb. des As spezifische anzusehen ist. Vff. haben aufserdem eine Reihe von Chemikalien, Nahrungs-, Genufsmitteln u. Gebrauchsgegenständen, ferner Leichenteile nach diesem Verf. auf As-Gehalt geprüft und denselben dabei stets sicher nachweisen können, selbst wenn die chem. Verff. versagten. Im Harne einiger Arbeiter, die das Ausstopfen von Tieren besorgen und dabei As-haltige Seifen zum Konservieren der Bälge benutzten, liefs sich As auch finden. — Vff. haben sich darauf beschränkt, die Art der vom Penic. brevicaule entwickelten Arsengase zu studieren, u. sind dabei zu dem Ergebnis gelangt, dafs dieselben vielleicht zum kleineren Teil aus AsH_3 bestehen, zum gröfseren Teile dagegen org. Natur sind u. vermutlich

zur Gruppe der Arsine gehören. Zum Nachweise der vom genannten Pilze entwickelten As-Gase eignet sich das Aufsaugen letzterer in der schon von Gosio empfohlenen, sauren Chamäleonlsg. und Prüfung des Filtrates im Marsh'schen Apparat. — Die Frage, ob die von den arsenikzerlegenden Pilzen gebildeten As-Gase giftig sind, glauben Vff. bejahen zu können. Vff. erwägen schliefslich die Frage, unter welchen Verhältnissen die biologische Methode des Arsennachweises brauchbar erscheint, und was sie im Vergleich mit den dem gleichen Zweck dienenden chem. Verff. zu leisten vermag. (Z. Hyg. 32. 449—90. [1/11. 1899] Hyg. Inst. Hamburg.) Proskauer.

M. W. Beijerinck, *Über Chinonbildung durch Streptothrix chromogena und Lebensweise dieses Mikroben.* Die Bildung von Chinon, welches zu den „Sauerstoffträgern" („Ozoniden", Bourquelot, L'Anné biol. 3. 1897 [1899] 434) gehört, durch eine Streptothrixart bietet deshalb ein besonderes Interesse, weil dieser Mikroorganismus ohne Zweifel einen regen Anteil an der Humusbildung in Wald- und Gartenerde hat. Daher hat Vf. die Art, welche hier als Streptothrix chromogena Gasperini angeführt wird, schon lange vor Veröffentlichung dieses Namens als *Streptothrix humifica* bezeichnet. Das Chinon wird von Alkali braun gefärbt, u. da das erwähnte Mikrobium auf seinen Nährböden Alkali erzeugt, so führt Vf. auf die Oxydation des Chinons den eigentümlich braunen Farbstoff zurück, welcher für diese Art charakteristisch ist. Bei der Oxydation geht das Chinon in Hydrochinon über, u. kann als solches nicht weiter aktiv sein. Schon aus seinen bisherigen Verss. will Vf. schliefsen, dafs das Chinon bei Ggw. eines Sauerstofferregers nicht wieder regeneriert werden kann. Chinon und Ferrisaccharat, welche jedes für sich ohne Einw. auf Tyrosin sind, erzeugen daraus gemeinschaftlich in neutraler Lsg. einen roten, in alk. Lsg. einen schwarzen Körper, verhalten sich demnach ähnlich, wie die Bertrand'sche Tyrosinase. Hydrochinon u. Eisensaccharat führen aber die Oxydation des Tyrosins nicht herbei. Es ist wahrscheinlich, dafs auch andere Oxydationen auf ähnliche Weise durch das Chinin zustandekommen werden, so dafs Streptothrix chromogena im Boden als ein oxydierendes Agens betrachtet werden mufs, welches nicht nur durch Kontaktwirkung, sondern auch in seiner Umgebung, vielleicht bis auf weite Abstände, als „Sauerstoffüberträger" fungieren kann.

Vf. beschreibt das Vorkommen und die Isolierung der S. chromogena und alba, welche beide allgemein verbreitete Erdmikroben sind u. sich auch in den oberflächlichen Zellschichten der Pflanzenwurzeln vorfinden. Vf. sieht die erstere Streptothrixart für eine den Pflanzen nützliche an u. glaubt, dafs sie freien N nicht zu binden vermag. Bei Ggw. von Glykose kann sie jede dargereichte N-Verb. assimilieren; Nitrate werden von ihr zu Nitriten reduziert. Für den Chinonnachweis in den Chromogenakulturen benutzte Vf. die Eigenschaft der Gelatine, durch Chinon bei Lichtzutritt unl. zu werden. Auf die Entstehung einer unl. Verb. zwischen Chinon u. Gelatine ist auch die Thatsache zurückzuführen, dafs S. chromogena, welche Trypsin erzeugt, sehr kurz zur Verflüssigung der Gelatine Veranlassung giebt und nur an der Stelle, wo der Pilzrasen die Gelatine direkt berührt. Chromogenakulturen machen ferner bei Ggw. von Salzs. Jod aus Jodkalium frei, wenn salpetrige S. ausgeschlossen ist. Besonders gut für diese Rk. eignet sich eine Gelatine, die etwas Milchs. u. Stärke enthält. Vf. hat alsdann die Ggw. von Chinon durch den Nachweis des Chinhydrons in den Kulturen der S. chromogena geführt. Die B. des Chinons wird auf die Einw. eines fremden Körpers (des Chromogena-Protoplasmas) auf Pepton oder einen peptonartigen Körper zurückgeführt, da der Reichtum an Chinon in den Kulturen nicht mit der Üppigkeit des Pilzes selbst, sondern mit dem Eiweifs-, bezw. Peptongehalt des Nährsubstrates zusammenhängt. Derartige katalytisch hervorgerufene Spaltungsprodd. bezeichnet Vf. *Katabolite.* (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 6. II. 1—12. 10/1. [3/12.] 1899.) Proskauer.

S. M. Babcock u. **H. L. Russell**, *Galaktase, das der Milch eigentümliche proteolytische Ferment, seine Eigenschaften und seine Wirkung auf die Proteïde der Milch.* Vff. haben früher (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **3**. 615; C. **98**. I. 268) bei Unterss. über die Ursache des Reifwerdens von Cheddarkäse gezeigt, dafs die Verwandlung der unl. Proteïde der Milch in einen digerierten Zustand durch die Wirkung eines nicht organisierten der Milch selbst innewohnenden Enzyms, der Galaktase, bewirkt wird. Dasselbe ist ein charakteristisches Prod. der Milchsekretion u. wurde in der Milch aller Tierarten nachgewiesen. Es gehört zur Gruppe der proteolytischen Fermente, deren Repräsentant das Trypsin ist. Vff. teilen die Unters. über Wirkung von Galaktaseextrakten auf Milch von verschiedener Rk. bei Temperaturen von 14 bis 52° mit, woraus hervorgeht, dafs die digestive Thätigkeit der Galaktase bei Zimmertemperatur in mäfsig alkal. Lsgg. stärker ist, als in neutralen oder schwachsauren, wogegen der Unterschied in der digestiven Kraft weniger bedeutend ist, wenn sich die Temperatur der Lsg. dem Optimum nähert. Durch 10 Min. lange Einw. einer Wärme von 70° geht die enzymatische Wirkung der Galaktase verloren. Milch eignet sich am besten zur Bestimmung der proteolytischen Wirkung dieses Enzyms, wobei die neutrale oder schwach alkal. Rk. die günstigste ist. Die H_2O_2-Probe ist ein empfindlicheres Mafs für die Wärmegrenzen der Wirksamkeit der Galaktase, als das durch Digestionsverss. an Milch oder Gelatine erhaltene.

Es bestehen demnach grofse Ähnlichkeiten zwischen Galaktase u. Trypsin, deren auffallendste die erhöhte Wirksamkeit in neutralen oder schwach alkal. Lsgg. ist. Die Vergleichung der Wirkungen anderer Einflüsse der Umgebung beweist, dafs einige Unterschiede vorhanden sind, besonders in bezug auf die Wärmegrenzen der beiden Fermente; aber zugleich ist die Variation innerhalb dieser Wärmegrenze für Galaktase, wenn sie unter verschiedenen Umständen untersucht wird, gröfser als ihr Unterschied von Trypsin, u. macht es so unmöglich, die beiden Enzyme durch dieses Mittel mit Bestimmtheit zu unterscheiden. Dies hat die Vff. veranlafst, zu untersuchen, ob es nicht möglich sei, diese beiden Enzyme durch ihre Zersetzungsprodd. zu differenzieren. (Fortsetzung folgt.) (Centr.-Bl. für Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 17—21. 10/1. Wisconsin Agric. Exper. Stat.) PROSKAUER.

Julius Stoklasa, *Assimilieren die Alinitbakterien den Luftstickstoff?* (Schlufs v. C. **99**. II. 132.) Aus seinen physiol. Verss. schliefst Vf., dafs sich die Alinitbakterien bei Ggw. von Algen üppig vermehren und den Luftstickstoff assimilieren. Solche Algen sind Stichococcus und Nostoc. Vf. wird demnächst die Ursachen der ungünstigen Resultate, welche einige Forscher bei ihren Verss. mit Alinitbakterien erhalten haben, kritisch beleuchten. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 22—24. 10/1. K. K. techn. Hochsch. u. landw. physiol. Versuchsst. Prag.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

R. Ulrich, *Die Bedeutung des Geflügelmistes als Düngemittel.* Eine Taube produziert im Durchschnitt jährlich 5 Pfd. Mist, ein Huhn 11 Pfd., eine Ente 17 Pfd., eine Gans 22 Pfd. Die mittlere Zus. ist folgende:

	Taubenkot. Prozente	Hühnerkot. Prozente	Entenkot. Prozente	Gänsekot. Prozente
Wasser	62	65	53	82
Organische Stoffe	31—32	21—26	40	14
Stickstoff	1,2—2,4	0,7—1,9	0,8	0,6
Phosphate	3,0—4,2	5,0	3,5	0,9
Alkalisalze	2,0—2,2	1,2—1,6	0,4	3,1
Asche	6—7	9—14	7	4

Da die Nährstoffe, besonders beim Taubenkot, in einer ll. und konz. Form vorhanden sind, ist bei der Anwendung Vorsicht nötig. Es dürfen nur geringere Mengen Anwendung finden, und niemals darf der Dünger auf ausgetrocknetem Boden oder bei trockener Witterung ausgestreut werden. Vf. empfiehlt, den Vogelmist mit W. anzurühren und dann mit dem Jauchenfafs auszufahren. Auch ein Aufschliefsen mit ca. 30 Pfd. Schwefelsäure pro Zentner oder Kompostieren ist geraten. Am vorteilhaftesten ist die Verwendung zu Kraut, Rüben, Kohl etc. (Fühling's landw. Ztg. **1897**. 627; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 3/1. [Ref. Lemmermann.].) Haefcke.

L. **Malpeaux**, *Düngewert der Ölkuchen*. Vf. zieht aus seinen zweijährigen Verss. folgende Schlufsfolgerungen: 1. Diese Dünger wirken sehr verschieden je nach ihrer Natur und dem Zeitpunkt ihrer Verwendung. In bezug auf ihre Düngekraft ordnen sich dieselben folgendermafsen: Sesam-, Mohn-, Erdnufs-, Dotter-, Niger-, Raps-, Ricinus-, Ravison-, Baumwollsaat- und Palmkernkuchen. — 2. Zum Ausstreuen im Frühling giebt man den rasch wirkenden, wie Mohn-, Sesam- oder Ricinuskuchen, den Vorzug u. streut sie so lange, wie möglich, vor der Aussaat, damit die Pflanzen, für welche man den Dünger benutzen will, auch Vorteile von ihm ziehen können. — 3. Die Nachwirkung dieses Düngers ist stark, wenn das Jahr trocken und die Assimilation langsam war; sie ist weniger in die Augen springend, wenn die Kuchen im ersten Jahre schon kräftig gewirkt hatten. — 4. Sesam-, Mohn-, Ricinus- u. Dotterkuchen wirken rasch und können im Frühjahr gegeben werden, während Raps-, Baumwollsaat-, Niger- u. Erdnufskuchen für die Herbstdüngung geeigneter sind. — Die unter 1. aufgeführte Reihenfolge ist keine absolute, da die Wirkungen von zu vielen Nebenumständen abhängig sind; die Verss. sollen nur eine allgemeine Anleitung für den Landwirt und für den Händler geben. (Annales agronom. **25**. 111; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 4—6. Januar. [Ref. Wrampelmeyer.].) Haefcke.

P. **Bässler**, *Felddüngungsversuche mit Kalidüngekalk und Fischguano*. Die Verss., welche sich auf Winterroggen, Zuckerrüben und Wicken erstreckten, sollten die Wirkung des sogenannten Kalidüngekalkes mit der einer die gleiche Kalimenge repräsentierenden Kainitdüngung vergleichen. Das Roggenfeld war humoser Sandboden VI. Klasse, welcher im vorvergangenen Jahre Roggen in Thomasmehl und im letzten Jahre Kartoffeln in Stallmist getragen hatte. Bei dem vorliegenden Versuch wurde gleichzeitig die Wirkung von norwegischem Fischguano geprüft. Kainit und Kalidüngekalk bewirkten beide die gleiche schwache Kornvermehrung. Der Kalk des Kalidüngekalkes blieb somit ohne Wirkung. Der Fischguano mit 5% l. P_2O_5 u. 10% N wirkte vorwiegend durch seinen Stickstoffgehalt. Bei den auf lehmigem Sandboden III. Klasse ausgeführten Verss. zu Zuckerrüben zeichneten sich die mit Kalidüngekalk versehenen Felder deutlich durch Beblattung und sonstige Entw. der Rüben aus. Im übrigen wirkten beide Düngemittel auch hier gleich. Bei der Wiesendüngung zeigte Kalidüngekalk nur beim zweiten Schnitt, und auch dort nur bei gleichzeitiger Thomasmehlgabe, deutliche Wirkung. Auch Kainit wirkte erst beim zweiten Schnitt. Bei Bewertung des Kalidüngekalkes kann demnach lediglich der Kaligehalt in Frage kommen. (Bericht über die Thätigkeit der agrik.-chem. Vers.- u. Sam.-Kontroll-Stat. in Köslin für **1897**. 120; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 10 bis 12. Januar. [Referent Höft.].) Haefcke.

P. **Bässler**, *Vergleichende Felddüngungsversuche mit Superphosphat und Thomasphosphatmehl zu Sommerung*. Die Versuchsfelder waren humose, lehmige oder schwachlehmige Sandböden IV. u. V. Klasse mit 0,064—0,091% P_2O_5, wovon der vierte bis fünfte Teil sich in kalter 1%ig. Citronens. löste. Versuchspflanzen waren Gerste u. Hafer. Es wurde auf sechs Versuchsfeldern die Wirkung gleicher Mengen wasserlöslicher u. citratlöslicher Phosphors., direkt vor der Bestellung gegeben, in steigenden

Gaben verglichen. Dabei zeigte sich, daſs 40 bis 60 kg citratlösliche Phosphors. pro Hektar die Kornerträge nicht ganz so stark steigerten wie die gleichen Mengen wasserlöslicher Phosphors., die Stroherträge dagegen mehr, so daſs sich der Reingewinn für beide Phosphorsäureformen fast gleichstellt. Nach den erhaltenen Resultaten ist es also nicht nötig, Thomasmehl schon im Herbst zu verabreichen. Man kann es vielmehr unmittelbar vor der Saat geben. Eine Erhöhung der Düngung auf 80 kg citratlöslicher Phosphors. war zwecklos. (Ber. üb. d. Thätigk. der agrik.-chem. Vers.- und Sam.-Kontroll-Stat. in Köslin für **1897**. 113; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 12—13. Januar. [Referent Höft.]) Haefcke.

N. Passerini, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von schwefelsaurem und essigsaurem Kupfer bei Bekämpfung von Peronospora.* Da neuerdings als Schutz gegen Peronospora die Besprengung der Reben mit Lsg. von Kupferacetat anstatt von Kupfersulfat, sowie die Verwendung von Soda statt $CaCO_3$ bei Herstellung der Bordolaiser Brühe vorgeschlagen wird, so stellte Vf. vergleichende Verss. an, welche zu folgenden Resultaten führten: Kupferacetatlsg. ist ein sehr gutes Mittel gegen Peronospora, u. zwar schon in 0,5 %ig. Lsg. Indessen kann es seines hohen Preises halber das Sulfat noch nicht verdrängen. Will man gute Resultate erzielen, so muſs man auch mit diesem Mittel dreimal besprengen, schon weil die Blätter zu verschiedenen Zeiten hervorkommen. Soda an Stelle von Kalk zur Bordolaiser Brühe zu verwenden, ist gegenüber dem höheren Preise der ersteren bei gleicher Wirkung zwecklos. Kupfersulfatlsg. hat gegenüber Bordolaiser Brühe den Vorteil, daſs sich die Lsg. leicht herstellen läſst u. der die Apparate leicht verstopfende Kalk fortfällt. Kalk im Übermaſs angewendet, soll schädliche Folgen haben. Dagegen hinterläſst er im Gegensatz zur reinen Kupferlsg. sichtbare Spuren auf den Blättern, daſs keine Rebe ausgelassen werden kann. (Ricerche ed Esperienze **1896/97**. 61; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 36—38. Januar. [Referent Fraenkel.]) Haefcke.

W. Kelhofer, *Über einige weitere Peronospora-Bekämpfungsmittel.* Das Bordeauxbrühepulver von R. Maag in Dielsdorf ist ein hellblaues Gemisch von krystallisiertem Kupfervitriol, teilweise entwässerter Soda u. einem blauen Farbstoff. Es enthält 67,16 % krystallisierten Kupfervitriol, 23,58 % wasserfreie Soda u. 9,26 % W. 3 kg des Pulvers werden mit W. angerührt u. auf 100 l verd. Nach Vf.'s Erfahrungen kann das Pulver der Kupfervitriolsodamischung nur dann gleichkommen, wenn der Sodagehalt erhöht wird, und es nicht zu lange gelagert hat. — Das von Barth empfohlene u. von H. Aschenbrandt in Strafsburg in den Handel gebrachte Kupferzuckerkalkpulver ist ein bläulich weiſses, äuſserst feines Gemisch von entwässertem Kupfervitriol, Zucker u. Kalk, welches 30,74 % wasserfreien Kupfervitriol, 32,80 % gebrannten Kalk, 5,40 % Rohrzucker u. 31,06 % W., CO_2 etc. enthält. In frischem Zustande erwies sich dies Präparat als recht brauchbar. Vf. empfiehlt, 2 kg Kupfervitriol und 200—300 g Zucker in W. zu lösen, dazu eine Lsg. von 2,4—2,6 kg krystallisierte Soda zu geben und das Ganze auf 100 l zu verdünnen. — Das auf Veranlasung von Barth von Aschenbrandt in den Handel gebrachte Kupferschwefelkalkpulver ist ein fein verteiltes Gemenge von Kupfervitriol, Schwefelblumen und gebranntem Kalk und ist zum Verstäuben bestimmt. Es enthält 10,11 % wasserfreies Kupfersulfat, 63,74 % Schwefel, 14,30 % gebrannten Kalk und 11,85 % W., CO_2 etc. Bei häufiger u. rechtzeitiger Anwendung in frischem Zustande hält Vf. es für einen wirksamen Schutz gegen Peronospora. Am günstigsten sind für seine Anwendung feuchte Tage. — Das Bordeauxbrühepulver von Schabelitz in Basel, ein Gemisch von gleichfalls Kupfervitriol, Zucker und Kalk, wird nicht mehr angewendet. — Ein von Dumur et Fils in Genf unter dem Namen Bouillie bordelaise célèste à poudre unique eingesandtes Bordeauxbrühpulver enthält Specksteinmehl. Die Analyse ergab 49,58 % krystalli-

siertes Kupfervitriol, 11,20% gebrannten Kalk, 16,44% wasserfreie Soda, 12,62% Specksteinmehl und 10,16% W., CO_2 etc. Vf. hält die vorgeschriebene Lsg. von 2 kg des Pulvers zu 100 l Spritzflüssigkeit nicht für unbedenklich wegen der großen Mengen freien Kupfervitriols. (VI. Jahresbericht Wädensweil 60; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 45—49. Januar. [Referent BEYTHIEN.]) HAEFCKE.

R. Bouilhac, *Untersuchungen über das Wachstum einiger Süßwasseralgen.* Vf. unternahm die im Original sehr ausführlich beschriebene Arbeit zur Klärung folgender Fragen: 1. Einfluß der Arsens. auf die Vegetation einiger Algen; 2. Fixierung des atmosphärischen N durch Algen bei Ggw. von Bakterien; 3. Kultur einer grünen Alge „Nostoc punctiforme" bei völligem Lichtabschluß. Seine Beobachtungen vereinigt Vf. zum Schluß in folgenden Sätzen: Mehrere Algen wachsen in Nährlsgg., welche arsensaures Kalium enthalten, u. zwar widerstehen sie nicht nur der giftigen Wirkung der Arsens., sondern sie absorbieren dieselbe sogar. Einige ziehen sogar Nutzen aus ihrer Anwesenheit, so daß die arsensauren Salze teilweise die Phosphate zu ersetzen vermögen. — In Gesellschaft von Bodenbakterien spielen einige Algen eine wichtige Rolle bei der Fixierung des atmosphärischen N. Während Reinkulturen von Schizothrix lardacea, Ulothrix flaccida u. Nostoc punctiforme in stickstofffreien Nährlsgg. nicht zu leben vermögen, entwickelt sich die letztere Alge bei Ggw. von Bakterien des Bodens auf Kosten des freien N sehr gut. Die Gallerte, welche die Nostoczellen umhüllt, bedeckt sich mit Bakterien, und die Alge wächst in normaler Weise. Die so geernteten Pflanzen haben einen ebenso hohen Gehalt an Stickstoffsubstanz wie die Leguminosen. — Ein Gehalt von 1% Dextrose in Nährlsgg. läßt Nostoc absterben, während geringere Zuckermengen eine lebhafte Vegetation veranlassen und in stickstofffreier Lsg. eine viermal so große Ernte an Trockensubstanz ermöglichen als bei Abwesenheit von Dextrose. Bei ungenügender Belichtung kann Nostoc die Kohlens. der Luft nicht mehr assimilieren u. geht in rein mineralischen Nährlsgg. zu Grunde. Ein Zusatz von Dextrose hingegen erlaubt, die Alge auch bei Lichtabschluß zu züchten, falls für eine Temperatur von 30° gesorgt wird. Die so erhaltene Pflanze bleibt grün, und der grüne Farbstoff ist Chlorophyll. (Annales agronom. **24**. 561; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 26—34. Januar. [Referent BEYTHIEN].) HAEFCKE.

Analytische Chemie.

H. Erdmann, *Über Trinkwasserprüfung mittels Amidonaphtol-K-säure.* Vf. weist darauf hin, welchen großen Wert die Prüfung eines Trinkwassers auf salpetrige S. hat, seitdem man erkannt hat, daß die salpetrige S. ein Stoffwechselprod. zahlreicher anaerober und pathogener Bakterien ist, somit als wichtiger Hinweis auf das Vorkommen derartiger Bakterien dienen kann. Während aber diese Bakterien, wie Typhus- und Cholerabakterien, in den Wasserproben meist außerordentlich rasch nach der Probenahme verschwinden, sind ihre Stoffwechselprodd. noch lange Zeit im infizierten W. nachweisbar, nach Monaten, ja selbst nach Jahren. Es handelt sich hierbei allerdings um Nitritmengen, welche bei einer mäßigen Verunreinigung einer millionstel n. Lsg. entsprechen, während eine hunderttausendstel n. Lsg. bereits starke Mikroorganismenthätigkeit anzeigt. Auf einen geringeren Gehalt als 1 cg Nitritstickstoff im cbm W. braucht nicht mehr Rücksicht genommen zu werden. Diese Mengen liegen somit erheblich unter der Grenze, die man bei der bisher üblichen Prüfung auf salpetrige S. als Spuren bezeichnete. Es bedarf daher eines neuen, sehr empfindlichen Reagenses auf salpetrige S.

Vf. wendet die 1,8-Amidonaphtol-4-6-disulfosäure an, welche sich in s. Lsg. sehr glatt mit Diazoverbb. zu Monoazofarbstoffen kuppelt. 50 ccm des zu prüfenden W. werden mit 5 ccm einer salzs. Sulfanilsäurelsg. (2 g kryst. sulfanils. Natrium zu 1 Liter)

versetzt und nach zehn Minuten etwa 0,5 g obiger Sulfos. als s. Alkalisalz zugegeben. Bei Ggw. von salpetriger S. tritt eine leuchtend bordeauxrote Färbung ein, welche nach einer Stunde ihre volle Intensität erreicht. Zur quantitativen Bestimmung vergleicht man nach dieser Zeit die erhaltene Färbung in bekannter Weise mit den gleichzeitig hergestellten Kontrollfärbungen. Die Nitritlsgg. sind stets frisch darzustellen und werden als millionstel, hunderttausendstel und zehntausendstel n. Lsg. verwendet. Man kann zum Vergleich auch eine Farbenskala auf Papier benutzen. Für so geringe Mengen Nitrit ist das von Griess empfohlene Naphtylamin oder die Riegler'sche Rk. mit Naphtions. nicht empfindlich genug. (Z. f. angew. Ch. **1900.** 33—35. 9/1. Unterrichtslab. für angew. Chemie zu Halle.) Woy.

G. Wyrouboff, *Über die Bestimmung von Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen.* In der Debatte zwischen Lunge (Z. anorg. Ch. **21.** 194; C. **99.** II. 593) u. Küster u. Thiel (Z. anorg. Ch. **21.** 73; C. **99.** II. 226) vermifst der Vf. einen Hinweis auf die Ursache des Mitreifsens von Eisen durch das Bariumsulfat. Diese Ursache hat der Vf. mit Verneuil (Bull. Soc. Chim. Paris **21.** 118; C. **99.** I. 726) darin gefunden, dafs in verd. Lsgg. von Ferrichlorid sich eine Verb. $(Fe_2O_3)_n \cdot 4HCl$ bildet, worin n mindestens 4 ist, aber mit der Verdünnung und der Temperatur wechselt. Fügt man zu einer solchen Lsg. ein Alkalisulfat, so fällt das gesamte Eisen in Form der Verb. $(Fe_2O_3)_n \cdot H_2SO_4$. In Schwefels. ist diese Verb. l., u. sie wird daher durch Zusatz von Schwefels. statt von Alkalisulfat nicht gefällt. Dagegen ist sie in verd. Salzs. l. Daher kommt es, dafs der Nd. mit dem Bariumsulfat fällt, wenn statt der freien Schwefels. sich durch den Zusatz von Chlorbarium in der Lsg. Salzs. befindet. Die von Küster und Thiel vorgeschlagene Anwendung von Oxals. zur Überführung des Eisens in eine komplexe Verb. ist nicht praktisch, weil sich Schwefels. in Ggw. von Oxals. nicht mit Sicherheit bestimmen läfst. In der Verb. $(Fe_2O_3)_n \cdot 4HCl$ ist weder das Chlor durch Silber, noch das Eisen durch Ferrocyankalium nachweisbar. Der Vf. fragt, warum die komplexen Ionen, die in dieser Verb. vorliegen, für die Reinheit des Nd. schädlich, die von Küster und Thiel in ihren Lsgg. hergestellten komplexen Ionen aber nützlich sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 1046—49. [24/11.* 1899.].) Bodländer.

F. W. Küster und **A. Thiel**, *Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.* III. Vff. erwähnten in einer vorläufigen Mitteilung über die Bestimmung der H_2SO_4 bei Ggw. von Eisen (Z. anorg. Ch. **19.** 97—103; C. **99.** I. 373, vgl. auch C. **99.** II. 226), dafs der Fehler unter Umständen sehr beträchtlich, nämlich 7 °/₀ und mehr werden könne. Sie berichten heute über ihre Verss., die zur Aufklärung der Natur dieses Fehlers von ihnen angestellt wurden. Die Resultate der experimentell durch zahlreiche Analysen gestützten Unterss. lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen. Fällt man H_2SO_4 mit $BaCl_2$ aus h. Lsgg., welche Ferriionen enthalten, so geht das Ba-Salz der komplexen *Ferrischwefels.* $Ba[Fe(SO_4)_2]_2$ in den Nd. mit ein. Hierdurch entstehen Verluste, welche bis 7 °/₀ oder mehr der vorhandenen H_2SO_4 betragen können. Die B. dieses Salzes (und damit der Fehler der Analyse) kann vermieden werden entweder durch Beseitigung der Ferriionen, oder durch Einhaltung von Bedingungen, unter welchen sich die komplexe S. nicht bildet. Die Beseitigung der Ferriionen kann, wie Vff. bereits früher (l. c.) nachgewiesen haben, entweder durch Ausfällen, z. B. mit NH_3 — das Abfiltrieren des Nd. ist überflüssig — oder durch Überführung in Komplexe, z. B. mit Ammonoxalat, geschehen. Bedingungen, unter welchen die komplexe Ferrischwefels. nicht entsteht, bei deren Einhaltung das $BaSO_4$ rein ausfällt, sind 1. Fällung in der Kälte, und 2. die h., aber umgekehrte Fällung, d. h. Fällung von $BaCl_2$ mit der Mischung von Eisenoxydsalz und H_2SO_4.

Entgegen den Angaben von HEIDENREICH und MEINEKE konstatierten Vff., daſs die Überführung der Ferriionen in Ferroionen mit Zn etc. nicht zum Ziele führt. Denn wenn auch die B. des ferrischwefels. Salzes und damit der Hauptfehler vermieden werden, so treten doch andere, wenn auch kleinere Fehler störend auf, nämlich Beimischungen von $ZnSO_4$ und $FeSO_4$ zum $BaSO_4$-Nd. (Z. anorg. Ch. **22**. 424 bis 44. 10/1. [21/11. 1899.] Clausthal.) DÜSTERBEHN.

B. Grützner, *Wertbestimmung der Alkalipersulfate und des Wasserstoffsuperoxyds.* Vf. hat gefunden, daſs arsenige S. durch Alkalipersulfat in alkal. Lsg. vollständig zu Arsensäure oxydiert wird:

$$2K_2(SO_4)_2 + As_2O_3 + 2H_2O = As_2O_5 + 2K_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

Zur Ausführung einer maſsanalytischen Bestimmung erhitzt man ca. 0,3 g Alkalipersulfat mit 50 ccm $^1/_{10}$n. As_2O_3-Lsg. und einigen Grammen Kali- oder Natronlauge allmählich zum Kochen, digeriert dann noch kurze Zeit, säuert nach dem Erkalten mit H_2SO_4 schwach an, übersättigt stark mit $NaHCO_3$ und titriert die überschüssige As_2O_3 mit $^1/_{10}$n. Jodlsg. zurück. Wasserstoffsuperoxyd (1 ccm Handelsprodukt mit 10 ccm W. verd.) wird in der gleichen Weise bestimmt. Die Resultate sind genau. Natriumperoxyd läſst sich nicht so titrieren, weil die O-Entw. des Prod. auf Zusatz von W. zu stürmisch vor sich geht. (Arch. der Pharm. **237**. 705—6. 31/12. [21/11.] 1899. Breslau. Pharm. Univ.-Inst.) V. SODEN.

P. E. Browning u. **G. P. Hutchins**, *Die Bestimmung des Thalliums als Chromat.* (Z. anorg. Ch. **22**. 380—84. — C. **1900**. I. 318.) ARENDT.

Jos. Brakes, *Bestimmung der Titansäure in Eisenerzen.* Das Erz wird in HCl gelöst, der unl. Rückstand mit Natriumkaliumcarbonat geschmolzen, die Schmelze wird in verd. Salzs. gelöst u. die Lsg. wird zur Hauptlsg. zugefügt. Dann versetzt man mit Ammoniak bis zur sehr schwach sauren Rk. und läſst mit schwefliger S. stehen, bis die Lsg. farblos wird. Dann fällt man die Titansäure durch 30 Minuten langes Kochen, filtriert, wäscht, verascht und verflüchtigt die Kieselsäure durch Schwefelsäure und Fluſssäure. Es bleibt reine Titansäure zurück, die gewogen wird. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 1097. 30/12. [24/11.*] 1899. New-York Section.) BODL.

Mecke, *Nachweis von Rohrzucker in Margarine.* Um der Margarine die Eigenschaften der Naturbutter zu verleihen, werden ihr Rohrzucker und Eigelb beigemischt (Z. öffent. Ch. **5**. 231; C. **99**. II. 321). Der Nachweis von Rohrzucker neben Milchzucker ist schwierig, wird aber für polarimetrische Bestimmung von DOWZARD (Proceedings Chem. Soc. **1898/99**. Nr. 202; C. **99**. I. 642) durch Inversion mit Citronens. ermöglicht. Bei Unters. von Margarine ist eine Polarisation nicht ausführbar, da klare Lsgg. schwer zu erhalten und die in Betracht kommenden Zuckermengen nur gering sind. Vf. bestimmt beide Zucker aber gewichtsanalytisch vor und nach Inversion mit Citronensäure. (Z. öffent. Ch. **5**. 496—97. 15/12. [13/11.] 1899. Chem. Lab. Dr. MECKE und Dr. WIMMER-Stettin.) WOY.

Alex K. Miller u. **J. P. Potts**, *Notizen über die Analyse einiger Zuckersirupe.* BODMER, LEONARD und SMITH (The Analyst **1889**. 253) haben zur Unters. der Verfälschung von Rohrzuckersirup durch Dextrosesirup eine Methode angegeben, die auf der Bestimmung des Drehungsvermögens und Reduktionsvermögens beruht und von der stillschweigend gemachten Annahme ausgeht, daſs beide Arten Sirup eine konstante Zus. besitzen. Das ist aber nicht der Fall. Man kann höchstens qualitative, nicht aber quantitative Schlüsse über die Verfälschung aus solchen Bestimmungen ziehen. Auch die Vff. geben keine quantitative Methode an. Qualitativ kann man auf die Verfälschung prüfen, indem man die Drehung vor und nach der Inversion

bestimmt. Aus der Differenz erhält man den Rohrzucker. Neben diesem ist im echten Rohrzuckersirup noch Invertzucker vorhanden. Aber auch eine geringe Rechtsdrehung, die nach Abzug der vom Rohrzucker herrührenden Drehung von der ursprünglichen bleibt, läfst nicht notwendig auf Vermischung mit Glucose schliefsen. Das wäre nur bei starker Rechtsdrehung der Fall. Da die technischen Glucosen Dextrin enthalten, kann auch eine Rechtsdrehung nach der Inversion zum Nachweis des Dextrosesirups dienen. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 1091—93. 30/12. [1/12.] 1899. Manchester Section.) BODLÄNDER.

L. Gallien, *Über die Analyse der Milch.* Zur Bestimmung der Laktose fällt Vf. die Milch mit dem gleichen Volum Acetopikrins. (10 g Pikrins., 50 g Essigs. i. l), filtriert u. untersucht das Filtrat polarimetrisch. Die Ablenkung multipliziert mit 2,074 giebt die Menge der Laktose pro Liter Serum an. Der Laktasegekaes der Milch läfst sich aus der Formel:

$$\frac{E + C + Aq + 1000. \ (D \cdot 2{,}074)}{1000 - (D \cdot 2{,}074 \cdot 0{,}652)}$$

berechnen, welche den durch den Nd. bewirkten Einflufs auf das Volum des Serums korrigiert. In dieser Gleichung bedeutet E den Wassergehalt der Milch, C ihren Aschengehalt, Aq den Gehalt (3 $^0/_0$) an Asche im Milchserum und D die Ablenkung. Vf. giebt Tabellen an, wonach sich aus der Ablenkung der Zuckergehalt und auch der Wassergehalt der Milch berechnen läfst. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 61—64. [18/12. 1899.].) PROSKAUER.

H. Höft, *Bemerkungen zu der Abhandlung von Dr. H. Timpe: „Gesetzmässigkeit in der Zusammensetzung der Kuhmilch“* (vgl. S. 129). Da ein grofser Teil der in der Stadt zum Verkauf kommenden Milch von sog. Mastvieh stammt, dürften bei der Beurteilung derartiger Milch nach den TIMPE'chen Grundsätzen voraussichtlich viele Fehlgriffe vorkommen. Besteht die von TIMPE behauptete Beziehung zwischen Fett und Proteïn, so folgt daraus eine weitere Gesetzmäfsigkeit zwischen Zucker und Asche. Bei gleichem Fett, aber ungleicher D. bestehen nach FLEISCHMANN ganz bestimmte Unterschiede für den Gehalt an Trockensubstanz. Einer Differenz von 0,001 der D. entspricht eine Differenz von 0,25 $^0/_0$ in der Trockensubstanz. Diese Differenz mufs dann lediglich in Zucker und Asche liegen. Sie kann aber auch nicht durch ungleiche Mengen eines dieser Stoffe verursacht sein, wenn man annimmt, dafs das Proteïn stets annähernd dieselbe D. hat. Denn die D. der gesamten fettfreien Substanz ist nach FLEISCHMANN konstant. Mit einer Vermehrung der Asche mufs daher auch eine Vermehrung des Zuckers einhergehen und umgekehrt, und zwar mufs sich der Zucker mehr ändern als die Asche. Das Verhältnis zwischen Zucker und Asche wird konstant sein.

Da nach TIMPE der prozentische Anteil des Proteïns an der gesamten Trockensubstanz eine sehr konstante Gröfse ist, so ist in der That damit ein neues Moment zur Beurteilung von Milch gegeben. Wasserzusatz läfst das Verhältnis von Proteïn zur Trockensubstanz unberührt. Entrahmung mit oder ohne gleichzeitige Wässerung erhöht diesen Anteil. (Chem.-Ztg. **24**. 16. 10/1. Land- und Milchwirtschaftl. Versuchsstation zu Nortrup.) WOY.

Maximilian Ripper, *Beiträge zur Chemie des Weines und der Weinanalyse.* Als Fortsetzung seiner früheren Mitteilungen (C. **99**. I. 548) berichtet Vf. über Aldehyde und deren Verbb. im Weine. Die Ursache dafür, dafs die Bedeutung der Aldehyde und deren Verbb. für den Geruch und Geschmack des Weines und deren Einflufs auf die Entw. und den Ausbau des Weines zu wenig gewürdigt wurde, ist lediglich in dem Mangel einer brauchbaren analytischen Methode zu suchen. Zum

Nachweis der Aldehyde im Wein destillierte Vf. von je 200 ccm des betreffenden Weines ca. 20 ccm ab u. prüfte dieselben der Reihe nach mit folgenden Reagenzien: salzsaures Phenylhydrazin; GUYON's Reagens; salzsaures Metaphenylendiamin; ammoniakalische Silberlsg.; Resorcin und Salzs. Sämtliche vom Vf. untersuchten Weine gaben mit diesen Reagenzien die den Aldehyden, bezw. Ketonen eigentümlichen Rkk. Es ist jedoch unentschieden, ob diese Aldehyde als solche im Weine vorhanden sind oder aber durch das Erhitzen des Weines gebildet werden, resp. als Spaltungsprodd. auftreten. Zur quantitativen Aldehydbestimmung im Wein wandte Vf. folgende Methode an: 50 ccm Wein werden mit 5 ccm Schwefels. (1 : 3) versetzt u. mit $^1/_{50}$-n.-Jodlsg. unter Zusatz von Stärkelsg., wie bei der Bestimmung der aldehydschwefligen S. bis zur bleibenden Blaufärbung titriert. Darauf werden 50 ccm Wein mit 50 ccm $^1/_{50}$ normalsaure schwefligsaure Kalilsg. in einem ca. 150 ccm fassenden Kölbchen versetzt, verkorkt und $^1/_4$ Stunde stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit werden 5 ccm Schwefels. (1 : 3) hinzugefügt u. mit $^1/_{50}$-n.-Jodlsg. titriert. Während der Einw. des sauren schwefligsauren Kalis auf den Wein bestimmt man den Jodwert von 50 ccm der $^1/_{50}$ normalen sauren schwefligsauren Kalilsg. für sich allein. Der Verbrauch an Jod für 50 ccm Wein wird von der Menge Jod in Abzug gebracht, welche die 50 ccm Wein mit den versetzten 50 ccm sauren schwefligsauren Kali verbrauchten. Diese Differenz wird von der Menge Jod, welche 50 ccm saures schwefligsaures Kali für sich benötigten, in Abzug gebracht, und die so verbleibende Jodmenge ergiebt das Mafs für die in 50 ccm Wein enthaltenen Aldehyde. Zweckentsprechend berechnet man dieselben als Acetaldehyde. — Die Wirkung der Aldehyde beim Ausbau des Weines beruht unter anderen auf der Fähigkeitt, mit eiweifshaltigen Körpern unl. Verbb. zu bilden. Durch wiederholtes Abstechen des Weines wird derselbe mit neuen Sauerstoffmengen in Berührung gebracht. Ein sehr geringer Teil des A. wird zu Aldehyd oxydiert. Diese neugebildeten Aldehydmengen verbinden sich mit den stickstoffhaltigen Bestandteilen zu unl. Verbb. u. fallen aus. Sind sämtliche durch Aldehyde fällbare eiweifsartige Körper beseitigt, so bleiben die durch den Abstich u. durch die Fafswandungen auftretenden Oxydationsprodd. des A., die Aldehyde, im Wein zurück und sorgen mit ihrer Zunahme dafür, dafs der Wein firnig wird; er altert. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **3**. 26—34. Wien. K. K. landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

J. C. Leusden, *Vogel- oder Menschenblut.* Aus Unterss. Vf.'s geht hervor, dafs bei Blutflecken das Auffinden von Blutkörperchen mit Kernen kein Beweis gegen Menschenblut ist, da in anämischem Blut sehr häufig solche gefunden werden. Dasselbe gilt infolge dessen auch von dem Nachweis von Phosphors., da die Nucleïnsubstanz stets solche enthält. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 1—5. Januar. Apotheke des Krankenhauses zu Utrecht. Dezember 1899.) MUHLERT.

Technische Chemie.

Wilder D. Bancroft, *Die Beziehungen der physikalischen Chemie zur technischen Chemie.* Vf. wendet sich gegen die häufig auftretende Ansicht, dafs die physikalische Chemie für die Technik ohne Wert sei. Er führt an der Hand einiger praktischer Beispiele aus, dafs eine gute Ausbildung in der physikalischen Chemie für den Chemiker die beste Vorbereitung für die Technik sei, doch könne solange von einer idealen Ausbildung in diesem Zweig der Chemie nicht die Rede sein, bevor man nicht mit den „idealen" Lsgg. gebrochen habe und bevor nicht im Laboratorium die praktische Anwendung der allgemeinen Grundsätze der physikalischen Methoden gelehrt würde. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1101—7. December 1899. Cornell Univ.) DÜSTERBEHN.

G. Lunge, *Zur Geschichte der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.* Im

D. R. P. Nr. 107 995 des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim für ein Verf. zur Darst. von SO_3 unter Benutzung von eisenoxydhaltiger Kontaktsubstanz werden die Verss. LUNGE's über die B. von SO_3 beim Rösten von Schwefelkies (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1824 und Chem.-Ztg. **7**. 29) eingehend besprochen. Diese Verss. werden an einer Stelle der Patentschrift als irreführend bezeichnet und an anderer Stelle von ihnen behauptet, dafs sie nach LUNGE's Meinung die Frage über die Verwendbarkeit der Rk., d. h. der Umwandlung von $SO_2 + O$ in SO_3 durch Kontakt mit glühendem Eisenoxyd, für den Grofsbetrieb definitiv erledigt hätten. Vf. wendet sich gegen diese Auffassung seiner Arbeiten und weist darauf hin, dafs dieselben lediglich den Zweck hatten, die Vorgänge im Pyritofen zu studieren, im besonderen Gewifsheit darüber zu schaffen, ob und in welchem Maafse bei der Röstung von Schwefelkies in gewöhnlichen Pyritöfen SO_3 gebildet werde, nicht aber um zu erfahren, wie weit man durch Benutzung der Kontaktwirkung des Eisenoxyds in der Umwandlung des SO_2 in SO_3 gelangen könne.

Im Anschlufs hieran berichtigt Vf. seine Bemerkungen zu dem CLEMENS WINKLER'schen und SQIRE und MESSEL'schen Verf. zur Darst. von SO_3 (MUSPRATT's Chemie Bd. 7. S. 1147) durch die ergänzende Mitteilung, dafs es gerade CLEMENS WINKLER selbst war, der bereits vor 1897 unter Aufgabe der Methode der Zers. von englischer H_2SO_4 die Umwandlung des gröfseren Teils der SO_2 gewöhnlicher Kiesofengase in SO_3 unter Benutzung des von ihm eingeführten Verf. zur Darst. von Platinasbest im grofsen durchgeführt hat. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 80—81. 23/1. [2/1.] Zürich.) DÜSTERBEHN.

A. Gawalowski, *Ermittelung der korrodierenden Einwirkung einiger chemisch-technologisch in Betracht kommender Agenzien auf die technisch wichtigsten Metalle und Legierungen*. Vf. hat gewogene Streifen verschiedener Metalle, und zwar von Handelsware, bei wechselnden Temperaturen in Rohpetroleum aus Rumänien, raffiniertes Mineralschweröl, raffiniertes und völlig entsäuertes Rüböl, saure vergorene Maische und Speiseessig eingelegt, die Streifen dann nach Ablauf bestimmter Zeiträume vorsichtig gereinigt und wieder gewogen. Bei stattgehabter Oberflächenoxydation wurden die Streifen im Wasserstoffstrom erhitzt und die dem gebildeten W. entsprechende Menge Sauerstoff ebenfalls in Abzug gebracht. Hierbei hat Vf. gefunden, dafs durch Rohpetroleum Pb (0,35 $^0/_0$), Phosphorbronze (0,26 $^0/_0$) und Zn (0,14 $^0/_0$) am stärksten, weniger Argentan und Messing (0,08 $^0/_0$) angegriffen werden und verlieren, während Cu, Ni, Al und Sn sich als total widerstandsfähig erwiesen. Durch Mineralschmieröl wird Phosphorbronze stark (0,26 $^0/_0$), weniger Al und Zn (0,14 und 0,10 $^0/_0$), am geringsten Sn, Ni, Argentan (0,03—0,02 $^0/_0$) angegriffen. Intakt bleiben Pb, Cu, Fe und Messing. Rüböl korrodierte Cu und Phosphorbronze ungemein stark (0,97 und 0,96 $^0/_0$), ziemlich stark Messing und Argentan (0,48 und 0,42 $^0/_0$), geringer Zn (0,23 $^0/_0$), sehr gering Ni und Pb (0,04 und 0,03 $^0/_0$). Total widerstandsfähig gegen Rüböl ist Al. Die vergorene s. Maische greift Zn sehr stark an (0,88 $^0/_0$), etwas weniger Cu, Al und Fe (0,14 und 0,12 $^0/_0$), sehr wenig Pb, Argentan und Ni (0,06 und 0,02 $^0/_0$), gar nicht korrodiert werden Sn, Messing und Phosphorbronze. Zn wird schon durch 4 $^0/_0$igen Speiseessig geätzt und zerstört, sehr stark angegriffen werden Messing, Phosphorbronze, Argentan und Cu (0,98—0,94 $^0/_0$), Fe zu 0,41 $^0/_0$, Pb zu 0,16 $^0/_0$. Total widerstandsfähig erwiesen sich gegen Speiseessig Ni, Al und Sn. Hieraus läfst sich ersehen, welche Metalle oder Legierungen jeweilig zu Rohrleitungen, Betriebs- und Aufbewahrungsgefäfsen genommen werden sollten. (Z. anal. Ch. **38**. 769—74. Dezember. [August] 1899. Raitz b. Brünn.) WOY.

Galvanische Verkupferung *von Aluminium*. Die Oberfläche des Aluminiums wird durch eine h. Lsg. von Natriumcarbonat rauh und porös gemacht, dann wird in W. gewaschen in h. 5 $^0/_0$ige Salzs. getaucht, mit W. sorgfältig gewaschen und in verd.

schwachsaurer Kupfervitriollsg. verkupfert. Die Verkupferung wird dann elektrolytisch verstärkt. Kupferaluminiumlegierungen werden zuerst statt mit Alkalicarbonat mit Salpeters. behandelt. (L'Electricien **1899**. 232; Elektrochem. Ztschr. **6**. 218. Januar.) BODLÄNDER.

C. F. **Burgess**, *Reinigen von Metalloberflächen auf elektrolytischem Wege.* Die Gegenstände dienen kurze Zeit als Kathode in Natronlauge oder Kochsalzlösung. (UHLAND's techn. Rdsch. **1899**. 15; Elektrochem. Ztschr. **6**. 219. Januar.) BODLÄNDER.

F. **Stolle**, *Ist die Verminderung der Inversionsgeschwindigkeit bei Gegenwart der neutralen Salze der invertierenden Säuren einer Esterbildung zuzuschreiben?* Vf. wurde durch seine Unterss. zu folgenden Resultaten geführt: BEHR's Wahrnehmung, dafs das Inversionsvermögen der Oxals. bei 40° C. plötzlich unerwartet stark hervortritt, ist nicht zutreffend. Bei der Inversion des Rohrzuckers durch Oxals. tritt von 5 zu 5 Grad bis zu 50° C. hinauf eine Verdoppelung des sich bildenden Invertzuckers ein. Über 50° wird der Zuwachs geringer. Die Inversionskraft u. Geschwindigkeit des Äquivalentgewichtes der Oxals. ist gleich oder fast gleich der des molekularen Gewichtes des sauren oxalsauren Kalis. Während der Inversion des Rohrzuckers durch ein Gemisch äquivalenter Mengen von Oxals. und neutraloxalsaurem Kali bildet sich das saure oxalsaure Kali nicht, sondern es entsteht vermutlich ein Ester, worauf auch die bedeutend verminderte Inversionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 941—51.) HAEFCKE.

K. **Charitschkoff**, *Zur Frage der Verfälschung von Firnissen.* Nach den Erfahrungen des Vf.'s kommen für russische Firnisse Verfälschungen mittels Colophonium und Colophoniumölen (Harzölen) kaum in Betracht, dagegen konnte Vf. in zwei Fällen Zusatz von Mineralölen (Solarölen) bei Firnissen konstatieren, die dem Detailhandel entnommen waren. Die Trockenfähigkeit der derart verfälschten Firnisse war stark herabgedrückt; die erst innerhalb 5 Tagen eingetrocknete Schicht war weich. Ihre D. betrug nur 0,9217, bezw. 0,9227, während die russischen Firnisse im allgemeinen eine D. von 0,926—0,9584, meist allerdings 0,939 und 0,940 und eine Jodzahl zwischen 130 und 140 besitzen. — Die vielfach zum Nachweis von Harzöl im Firnis empfohlene Ausfriermethode durch Abkühlen des Firnisses auf 5—6° C. ist ganz zu verwerfen. Ein Firnis ist nur dann als mit Kolophonium verfälscht anzusehen, wenn er mehr als 3,5 % in 70 %igem A. l. Substanz enthält. Auf diese Weise mittels A. kann man auch Harzöl qualitativ im Firnis nachweisen, wenn es in gröfseren Mengen darin enthalten ist. Zum Schlufs tritt Vf. für Festlegung einheitlicher Untersuchungsmethoden für Firnisse ein. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **7**. 1—2. Januar.) ROTH.

P. **Wagner**, *Zur Kenntnis der Wollhutfärberei.* Vf. giebt einen kurzen Überblick über die bei der Herstellung der gewöhnlichen Wollfilzhüte und der aus Kaninchen- oder Hasenhaar hergestellten Haarhüte stattfindenden Manipulationen u. die zum Färben derselben angewandten Farbstoffe. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien **1900**. 41—52. 16/1.) MUHLERT.

H. **Scholl**, *Über Veränderungen von Jodsilber im Licht und den Daguerre'schen Prozefs.* (Arch. f. wiss. Photogr. 1. 241—56. Leipzig 1/10. 1899. — C. **99**. II. 165.) BODLÄNDER.

R. **Abegg**, *Silberkeim- oder Subhaloidtheorie.* Gegen die von dem Vf. zur Unterstützung der Silberkeimtheorie des latenten Bildes angeführten Gründe (Arch. f. wiss. Photogr. 1. 15; C. **99**. I. 649) hat MERCATOR (Arch. f. wiss. Photogr. 1. 199; C. **99**. II. 733) mehrere Einwände erhoben. Der Vf. weist im einzelnen nach, dafs keine von den von MERCATOR angeführten Thatsachen mit der Silberkeimtheorie un-

vereinbar ist. Die letztere besitzt aber den Vorzug der gröfseren Einfachheit und deutet die bisher bekannten Erscheinungen unter einem geringeren Aufwand von Hypothesen als die Annahme der B. eines Subhaloids bei der Belichtung. Die Angabe von EDER (Phot. Korresp. **1899**. 233. 276; C. **99**. II. 277), dafs Kollodiumplatten auch bei sehr stark salpeters. Sensibilisierungsbad ein wenn auch schwaches entwickelbares Bild geben, beweist jedenfalls, dafs ein Teil des latenten Bildes durch Salpeters. zerstört wird, also wohl von Silberkeimen herrühren mufs. Unentschieden bleibt, ob die der Platte anhaftende Säureschicht genügt hat, um alle Silberkeime des latenten Bildes zu zerstören, ob also nicht das erhaltene schwache Bild den unzerstörten Silberkeimen seinen Ursprung verdankt. (Arch. f. wiss. Photogr. **1**. 268 bis 272. 1/10. 1899.) BODLÄNDER.

R. Luther, *Vorläufige Notiz über die Natur des latenten Bildes und den sog. Eder'schen Versuch.* Schüttelt man Silberpulver successive mit so viel Chlor in wss. Lsg., dafs jedesmal die Gesamtmenge des Chlors $^1/_{10}$ von derjenigen ist, die nötig wäre, um das Silber in AgCl zu verwandeln, so beobachtet man, dafs das Oxydationspotential des übrig bleibenden Chlors konstant bleibt, bis eben 50 % des dem Silber äquivalenten Chlors zugesetzt sind; dann steigt dies Oxydationspotential plötzlich und bleibt wieder konstant, bis die zur völligen Umwandlung in AgCl zugesetzten Chlormengen angewandt sind. Gleiches ergiebt sich für Silber und Brom. Daraus folgt, dafs die Verbb. Ag_2Cl u. Ag_2Br existieren, u. dafs diese Körper selbständige Phasen sind und sich nicht in AgCl, bezw. AgBr lösen. Die Oxydationspotentiale für den Übergang von *Silbersubchlorür* und *Silbersubbromür* in die normalen Haloide sind 1,15 und 1,45. Behandelt man das latente Bild einer Silberbromidplatte mit einer Lsg. von Kaliumchromat, die so viel Bromwasserstoff enthält, dafs ihr Oxydationspotential 1,1 beträgt, so wird das latente Bild nicht geschwächt. Dagegen verschwindet es völlig, wenn das Oxydationspotential 1,2 ist. Daraus folgt, dafs das Oxydationspotential des durch Belichtung entstandenen Stoffes etwa 1,15 sein mufs, also identisch mit dem des Silbersubbromids. Analoges ergab sich für Chlorsilberplatten. Das latente Bild besteht demnach, wenigstens bei Abwesenheit von Gelatine, aus Subhaloiden.

Wenn man Silber ohne Druck auf eine Trockenplatte bringt, so mifsglückt der EDER'sche Vers., d. h. es entsteht bei der Entwickelung kein Bild. Reibt man aber in die Bromsilbergelatineplatte Silberpulver, Quarzpulver oder Silberbromür ein, so findet sich unter dem Quarzpulver nach der Entwickelung keine Schwärzung, wohl aber unter dem Silberpulver und eine noch stärkere unter dem Silberbromür. (Arch. f. wss. Photogr. **1**. 272—74. 1/10. 1899.) BODLÄNDER.

D. Holde, *Die bei der Destillation der flüssigen Bitumina und der Fettstoffe erhaltenen Pechrückstände.* In der Einleitung giebt Vf. eine Klassifizierung der teer-, pech- und asphaltartigen Stoffe nebst einer Definition der Begriffe „Teer“, „Pech“, „Asphalt“, die er zur Diskussion stellt.

I. Unter „Teer“ versteht Vf. dunkelbraune bis tiefschwarze, bei Zimmerwärme dickflüssige bis salbenartige organische Stoffe, D. 0,85—1,2, die, völlig oder bis auf Spuren l. in Steinkohlenbenzin (Benzol), bei der trocknen Dest. fester oder flüssiger Bitumina erhalten werden. Sie besitzen kreosotartigen, lauchartigen oder auch mineralölartigen Geruch und werden bei mäfsiger Erhitzung leichtflüssiger. Auch die Rückstände der Dest. der vorstehend gekennzeichneten „Rohteere“ und des Rohpetroleums können „teerartige“ Beschaffenheit besitzen. Vf. schlägt daher noch für die verschiedenen Abstammungsarten die Unterbezeichnungen „Rohteer“, „Naturteer“ und „teerartiger Rückstand“ vor.

II. Als „Pech“ bezeichnet Vf. die bei Zimmerwärme zähen bis ganz harten muschliger, glänzender Bruch), nicht fettigen oder öligen, dunkelbraun bis schwarz

gefärbten Destillationsrückstände. Dieselben erweichen bei schwacher Erwärmung, z. B. im Sonnenlicht, während sie bei stärkerem Erbitzen noch unter 100° C. ganz flüssig werden. In Bzl. sind sie ganz oder bis auf geringe Mengen unl. Asphaltstoffe oder Kohlenstoff l. Sie finden sich entweder in der Natur oder werden bei der fortgesetzten Dest. der Teere aus Ölen und Fetten oder aus Kolophonium erhalten. Bei der Dest. über freiem Feuer geben sie noch grofse Mengen (30—80 %) von Destillaten (Gemische von Fetts. mit flüssigen KW-stoffen oder Gemische von flüssigen und festen KW-stoffen, bezw. Kreosotstoffen.)

III. Die schwarz gefärbten „Asphalte“ mit meist glänzendem, glasigem Bruch sind weit härter als die Peche, geben beim Zerkleinern ein braunes Pulver, erweichen über 100° und werden erst weit über 100° flüssig. In Bzl. sind sie völlig oder zum gröfsten Teil l., ihre D. >1 übertrifft die der Peche. Der in Bzl. unl. Rückstand besteht entweder aus unl. Asphalt oder Kohlenstoff, aus anorganischen Stoffen ($CaCO_3$) oder aus Gemischen dieser Stoffe. Die Asphalte finden sich entweder in der Natur, oder werden bei der fortgesetzten trockenen Dest. der Peche erhalten. Bei der Trockendest. geben sie selbst erheblich weniger Destillate als die Peche, doch fehlt es darüber noch an genügenden Erfahrungen.

IV. Eine Definition vom „Koke“, dem letzten, aschenreichsten und ganz verkohlten Rückstand der Dest. erübrigt sich.

In Gemeinschaft mit **Marcusson** hat Vf., veranlafst durch zolltechnische Fragen, es unternommen, die *Peche chemisch zu unterscheiden* und zu charakterisieren. Die bisher gefundenen Ergebnisse haben erwiesen, dafs sich weiche und mittelweiche Peche der Fettdest. durch den beim Erhitzen entstehenden Akroleïngeruch, durch ihren Gehalt an Fetts. und Estern von Pechen der Erdöl- und Braunkohlenteerdest. unterscheiden lassen, dafs aber bei harten Fettpechen diese Unterscheidung, besonders in Mischungen, kaum mit Sicherheit durchzuführen ist. Mit zunehmendem Härtegrad der Fettpeche verschwindet immer mehr der für sie in erster Linie charakteristische Gehalt an Fettss. und Fettsäureestern. Zur Bestimmung der Säure- und Esterzahlen benutzten Vff. nach Holde den alkoh.-äther. Auszug der Peche, bei dessen Titrierung sie zumeist Alkaliblau verwandten. Die Asche der Fettpeche enthält im Gegensatz zu der der Erdöl- und Teerpeche neben Eisen stets Kupfer (herrührend aus den kupfernen Destillationsgefäfsen); auch besitzen die Fettpeche noch charakteristische Mengen von Seifen der Schwermetalle (Eisen und Kupfer). Die D^{15}. liegt bei Steinkohlenpechen stets über 1, bei Erdölpechen meist über 1, bei Fettpechen nur dann über 1, wenn es sich um härtere Peche handelt. Die D. der Destillate liegt bei sämtlichen Erdöl-, Braunkohlenteer und Fettpechen weit unter 1, während sämtliche Destillate aus Steinkohlenpech, die ja hauptsächlich aromatische KW-stoffe und Kreosote darstellen, eine D. über 1 zeigen. Auch lösen sich die öligen Destillate von Steinkohlenpech in der Regel ganz im doppelten Volum A. im Gegensatz zu den wl. Destillaten aus Erdölpech und Braunkohlenteerpech. Durch genaue Unters. der bei gewöhnlicher Erhitzung ohne Druck aus den Fettpechen erhaltenen Destillate, insbesondere durch die Charakterisierung der in den Destillaten enthaltenen grofsen Paraffinmengen, zeigte es sich, dafs die Destillate ein dem hoch sd. Crackdestillat aus Erdölpech völlig gleiches chemisches Verhalten besitzen.

In der Schlufszusammenstellung der bisher gefundenen Ergebnisse weist Vf. auf ihren theoretischen Wert hin, da durch sie weitere Experimentalbeiträge zur Engler-Höfer'schen und Krämer'schen Theorie der Erdölbildung aus tierischen, bezw. pflanzlichen Fettresten geliefert werden. Die zur zolltechnischen Unterscheidung der verschiedenen Peche und Teere empfohlene Zähigkeitsprobe ist ziemlich zeitraubend und schliefst überdies gewisse Fehlerquellen in sich ein, wie z. B. Schwankungen der Konsistenz, Unsicherheit der gleichmäfsigen Erwärmung der Teer-, bezw. Pechmasse. Eine einfache Dest. zugleich mit einer Schmelzprobe und Prüfung der Destillate

würde weit eher bei der zolltechnischen Unters. am Platze sein. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 7. 2—8. Januar.) Roth.

Jenö Kovács und **Sam Sötét**, *Analytisches Verfahren zur Unterscheidung des natürlichen Asphaltbitumens von Petroleumpech (Naphtasatz) oder sogenanntem Petroleumasphalt und von Steinkohlenteerpech.* Zur Untersuchung von Asphalten, resp. Asphaltsurrogaten extrahieren die Vff. die betreffende Probe, sei sie steinig, pechartig oder ein Stück von einem Trottoirbelege oder auch ein Stück Dachpappe, mittels CS_2, filtrieren u. dampfen das Filtrat erst auf dem Wasserbade, dann mittels einer Flamme zur Vertreibung des Lösungsmittels und eventuell auch des W. bei 110° ein. Von dem pechartigen Rückstand wird 1 g in 2,5 ccm CS_2 gel., und bereiteten sich Vff. derartige Lsgg. von Bitumensorten bekannten Ursprunges, wie aus Bitumen von Trinidad, von Tataros (Ungarn), aus bituminösem Kalkstein aus Dalmatien, aus Petroleumpech und Steinkohlenteerpech, sowie eine Lsg. eines Asphaltes aus Nagyvárad (Ungarn) unbekannter Zus. Von diesen Lsgg. wurde je 1 ccm in Bechergläser gegossen, die je 2,5 ccm Terpentinöl enthielten. Nach dem Vermischen der beiden Fll. wurde die Lsg. des Steinkohlenteerpeches hellbraun unter B. eines hellbraunen Nd., während die anderen fünf Lsgg. sämtlich dunkelbraun blieben, ohne B. eines Nd. Beim Versetzen dieser Mischungen von Bitumen-CS_2-Lösung in Terpentinöl mit je 10 ccm A. entstanden in allen Fll. Ndd., u. zwar in der Mischung des Steinkohlenteerpeches ein brauner, in der des Tataroser, des Trinidad- und des Dalmatinischen Bitumens ein schwarzer, zusammenklebender, pechartiger, in der des Petrolpeches und der des unbekannten Materiales ein schwarzer, feinflockiger Nd. Nach dem Trocknen bei 90—95° war der Nd. des Steinkohlenteerpeches hellbraun und pulverförmig, der des Petrolpeches und der des zu bestimmenden Materiales schwarz, matt, nicht glänzend, erdig, zwischen den Fingern leicht zerreibbar und nicht zusammenklebend, die anderen Ndd. dagegen schwarz, sehr glänzend, klebrig, im warmen Zustand zu feinen Fäden ziehbar und pechartig. Sehr ähnlich verhielten sich auch die bei 90—95° getrockneten Ndd., die sich bilden beim Eingießen von je 1 ccm CS_2-Lsg. in je 5 ccm absolutem A. Die Ndd. des Petrolpeches und des unbekannten Materiales waren schwarz, matterdig etc. und zeigten an dem Filterpapier um den Nd. einen öligen, durchscheinenden, braunroten Fleckkreis, während die Ndd. der anderen Asphalte sehr glänzend und klebrig waren. Das zu untersuchende Material bestand demnach unzweifelhaft aus Petroleumpech.

Aus den Verss. der Vff. erklärt sich, dafs das Petroleumpech und die aus ihm bereiteten Asphaltsurrogate bei ihrer erdigen Natur den natürlichen, fest zusammenklebenden Asphalten an Dauerhaftigkeit bei weitem unterlegen sind. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 7. 8—10. Januar. [Dezember 1899.] Mezö Telegd [Ungarn].) Roth.

Heinrich Seidel, *Mitteilung aus dem Laboratorium. I. Reinigung eines Papierfabrikationswassers.* Ein völlig eisenfreies Fabrikationswasser liefert ein gelbliches Papier. Als Grund wurde die Anwesenheit von viel organischer Substanz (56 mg im Liter, auf Oxals. gerechnet) erkannt. Eine Reinigung gelang durch Behandeln mit schwefelsaurer Thonerde, wodurch die wahrscheinlich als Alkalisalze von hochmolekularen Humussäuren vorhandenen organischen Substanzen als gelbbrauner flockiger Nd. gefällt wurden.

II. Über Viskose. 100 g Sulfitcellulose werden mehrere Stunden in 1%ige Salzs. eingelegt, gut gewaschen, in einer Lsg. von 40 g NaOH in 200 ccm W. eine Stunde kräftig gerührt u. 3 Tage im verschlossenen Gefäfs stehen lassen. Dann mit 100 g CS_2 durchgerührt und 12 Stunden stehen lassen. L. sich in kaltem oder lauwarmem W. leicht mit honiggelber Farbe. Die einmal durch A. oder NaCl gefällte Viskose l. sich schwieriger. Von ihrem Gehalt an NaOH ist sie nur schwer zu befreien, was ihrer Verwendung zu plastischen MM. hinderlich sein dürfte. Sie eignet

sich dagegen vorzüglich zur Papierleimung. Mit Metallsalzen giebt die Lsg. der Viskose gefärbte Ndd. Es lassen sich vermittels Viskose Eisenoxyd, Chromoxyd u. Thonerde auf der Faser fixieren; die darauf ausgeführten Färbungen zeigen eine überraschende Tiefe der Nüance. Es lassen sich auch Films aus Viskoid herstellen, am besten indem man von Kattungewebe ausgeht, dies nach der Behandlung mit NaOH in einer CS_2-Atmosphäre 12 Stdn. hängen läfst, auf einer Glasplatte gespannt trocknen läfst und nun in verd. Essigs. einlegt. Die Platten sind biegsam und vollkommen durchsichtig. Bei 100° werden sie so weich, dafs sie formbar werden.

III. Eine neue Reaktion der Hydracellulose. Ein der Bumke-Wolffenstein'schen Acidcellulose (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2493; C. **99**. II. 752) ähnliches Produkt erhielt Vf., indem er trockenes HCl-Gas auf Sulfitcellulose einwirken liefs. Es bildet nach dem Trocknen ein fast weifses, zerreibliches Pulver, in 10°/$_0$ig. Natronlauge glatt l., durch SS. wieder füllbar.

IV. Eine neue Reaktion auf Holzstoff ist die Grünfärbung, welche derselbe mit rauchender HBr giebt.

V. Einseitige Färbung von Cigarrettenpapier läfst sich durch Bestreichen mit Sepia herstellen. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien **1900**. 33—38. 16/1.) Muhlert.

Rud. Grimm, *Zur Selbstentzündung von Kohlen.* Ein im Freien lagernder Schlackenhaufen, aus gröberen Schlacken, Flugasche und jedenfalls nicht unbeträchtlichen Mengen unverbrannter Kohle bestehend, war vermutlich durch noch glühende Schlacken in Brand geraten und zeigte das Bild eines kleinen Vulkans. Die Oberfläche war mehrfach geborsten, die bis 5 cm weiten Risse waren mit schön ausgebildeten Schwefelkrystallen und einer bis 1 cm dicken Salmiakkruste besetzt. Der Schwefel war in monoklinen Krystallen bis 8 mm Länge angeschossen und dürfte durch Umsetzung von H_2S und SO_2 aus Schwefeleisen entstanden sein. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1242. 26/12.) Woy.

W. Carrick Anderson und **James Roberts**, *Die Gewinnung von Stickstoff bei der Kohlendestillation.* Aus zahlreichen Verss. ziehen die Vff. die folgenden Schlüsse. Beim Erhitzen der Kohle geht der Stickstoff teilweise als Ammoniak in das Gas, teilweise in Form von Stickstoffverbb. in den Teer und bleibt teilweise im Koks zurück. Die Menge des als Ammoniak entwickelten Stickstoffs ist teilweise abhängig von der Struktur der stickstoffhaltigen Bestandteile der Kohle, teilweise von der Menge des zur Bindung des Stickstoffs verfügbaren Wasserstoffs der Kohle, und teilweise von der Zeit, während welcher oberhalb einer bestimmten Temperatur der Stickstoff dem Einflufs des Wasserstoffs unterworfen ist. Eine Erhitzung des stickstoffhaltigen Körpers hat allein nicht die Wirkung, den Stoff auszutreiben, wenn nicht gleichzeitig Wasserstoff oder gewisse Wasserstoffverbb. einwirken. Zuweilen enthalten die kei der Dest. der Kohlen entwickelten Gase 25 °/$_0$ des Gesamtstickstoffs im elementaren Zustande; das liegt an der oberhalb 500° erfolgenden Zers. des Ammoniaks. Die Zers. des Ammoniaks wird begünstigt durch Temperaturerhöhung und Vermehrung der Zeit, während welcher das Gas der hohen Temperatur unterworfen ist. Aus diesem Grunde ist im Koksofen die Ausbeute an Ammoniak oft geringer als in der Leuchtgasdest., obwohl im Koksofen die Kohle allmählicher erwärmt wird es ist im Koksofen das aus dem tieferen Teil der Kohle entwickelte Ammoniak längere Zeit mit dem im oberen Teil befindlichen stark überhitzten Koks in Berührung. In den Hochöfen übt das Eisenoxyd schon bei niedrigerer Temperatur einen zerstörenden Einflufs auf das Ammoniak, der den günstigen Einflufs der Austreibung bei mäfsiger Temperatur überkompensiert. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 1099—1106. 30/12. Scottish Section Glasgow [21/11*.] 1899.) Bodländer.

U. Alvisi, *Experimentelle Untersuchungen über neue Explosions- und Detonationsstoffe.* IV. Mitteilung. (Vergl. Gaz. chim. ital. **29**. II. 64; C. **99**. II. 734.)

Vf. beschreibt zunächst eingehend die „Cremonite", neue von ihm bereitete Explosivstoffe, Gemische aus Ammoniumperchlorat mit Pikrinsäure oder Pikraten, Trinitrokresol oder Trinitrokresolaten, die weit wirksamer und auch billiger als Pikrinsäure allein sind. Ferner empfiehlt Vf. die Anwendung von fossiler Kohle (Boghead, Cannelkohle), die als einfaches schwarzes Pulver, ohne jede weitere künstliche Verarbeitung, mindestens die gleiche Wirksamkeit, wie die üblichen Dynamite und Gummigelatinen, zeigt. — Der Vf. skizziert des weiteren die Probleme, die in den nächsten Abhandlungen von ihm berührt werden sollen, u. geht zum Schlufs auf die technische Darst. des Ammoniumperchlorats ein. Nach des Vf.'s Methode wurde dasselbe gewonnen, indem Natriumchlorat durch Erhitzen in das Perchlorat, und dieses durch Umsetzung in konz. Lösung mit Ammoniumnitrat in das Ammoniumperchlorat verwandelt wurde. Gegenwärtig wird das Natriumchlorat und -perchlorat elektrolytisch dargestellt, und sind dadurch die Kosten des Verf. noch verbilligt. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 478—90. 6/1. [31/10. 1899.] Rom.) ROTH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Elektrochemie. **Max Meyer**, Frankfurt a. M., *Verf. zur Darst. von Phosphormetallen, insbesondere von solchen mit hohem Phosphorgehalt.* Die Phosphorverbb. werden mit dem zu legierenden u. gegebenen Falles gleichzeitig ausscheidenden Metall zweckmäfsig in Form von dessen Sauerstoffverbb. im elektr. Ofen behandelt, mit der Mafsgabe, dafs man zur Erzielung einer hohen Spannung und raschen Einleitung des Prozesses zwei indifferente Elektroden (Carborundum, Calciumcarbid, Magneteisen oder Ferrosilicium) verwendet, von denen die Kathode im Verlauf des Prozesses selbstthätig mit Metall umhüllt wird. Um einesteils eine Oxydation der Anode zu verhüten, anderenteils zur Vermeidung von betriebsstörender Explosionen dauernd eine reduzierende Gasatmosphäre im Ofen zu erhalten, empfiehlt sich ein Zusatz von Kohle zur Beschickung. Die elektrolytische Wirkung bedingt selbstredend die Verwendung von Gleichstrom. Wo jedoch Wechsel- oder Mehrphasenstrom zur Verfügung ist, läfst sich das Verf. mit Hilfe der beschriebenen Elektroden ebenfalls verwenden, doch mufs alsdann die Kohle auch als Reduktionsmittel dienen. (Patentbl. **20**. 966. DRP. 105834. 5/7. 98.)

The Electro-Metallurgical Company Limited, London, *Verfahren zur Gewinnung von Chrom durch Elektrolyse von Chromsulfat enthaltenden Salzen.* Das Verf. beruht im wesentlichen auf der Verwendung von Salzen, welche Chromsulfat enthalten, wobei die Elektrolyse entweder mittels poröser Scheidewände oder ohne dieselben erfolgt. Die Chromsulfat enthaltenden Salze sind die einzigen, welche die Anwendung von Bleianoden ermöglichen, unter der Bedingung allerdings, dafs die verwendeten Fl. nicht zu viel Schwefels. enthalten. Die Anodenfl. enthält Schwefels., Chroms. u. schwefelsaures Natrium. Die Chroms. wird durch schweflige S. in Chromsulfat übergeführt. Hiernach wird der Fl. so viel zweifach chromsaures Natrium zugesetzt, dafs sie noch ein Äquivalent CrO_3 für je ein Äquivalent freier H_2SO_4 enthält. Diese Fl. läfst man in ein bleiernes Gefäfs abfliefsen, welches stets einen Überschufs von geschmolzenem u. auf der Temperatur von 130° erhaltenem Schwefel enthält. Die Chroms. oxydiert den Schwefel, und es bildet sich, da freie Schwefels. zugegen ist, Chromsulfat. Dieses Sulfat u. das schon vorher auf Kosten des zweifach chromsauren Natriums gebildete schwefelsaure Natrium ergiebt eine Lsg. von Chromalaun, mit welcher der Elektrolysierapparat im Verhältnis zu dem niedergeschlagenen Metall gespeist wird. Die Fl. in der Kathodenabteilung wird immer ärmer an Chromsulfat, entsprechend dem niedergeschlagenen Metall, während der Gehalt an Alkalisulfat fast konstant bleibt. Infolge dessen wird durch die Speisung mit Chromalaun die Menge des schwefelsauren Natriums eine solche, dafs der Gang des Prozesses unmöglich wird. Zur Entfernung

dieses Überschusses an schwefelsaurem Natrium läfst man die Fl. kontinuierlich durch den Apparat fliefsen, worauf sie in einem Trog abgekühlt wird. Die Temperaturerniedrigung bewirkt das Krystallisieren einer gewissen Menge des schwefelsauren Natriums, u. die so teilweise regenerierte Fl. geht wieder in den Apparat, nachdem sie mit Chromalaun zweckmäfsig bereichert worden ist. Wird der Elektrolysierapparat mit Chromsulfat statt mit Chromalaun gespeist, so wird die Anodenfl. gleichfalls mit schwefliger S. behandelt, um die Chroms. in Chromsulfat überzuführen. Die Fl. wird dann zwecks Verwendung zur Speisung der Kathodenabteilung konzentriert und in erhitztem Zustand mit Chromhydroxyd gesättigt. (Patentbl. 20. 990. DRP. 105847. 7/9. 98.)

William Wallace Hauscom und **Arthur Hough**, New-York, *Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten.* Die aus wirksamer M. hergestellte Platte weist einen erhöhten Rand auf. Dieser Rand wird durch Zusammenpressen desselben bis zur Plattendicke verdichtet und sodann auf drei Seiten mit einem Metallrahmen versehen, welcher durch Umgiefsen oder Schweifsen fest mit dem verdichteten Rand der Masseplatte verbunden wird. (Patentbl. 20. 961. DRP. 105843. 11/11. 97.)

Heinrich Hermann Karl Studte, Dresden-Altstadt, *Elektrolytische Presse.* In zwei als grofsflächige Elektroden wirkenden Gefäfsen werden stromleitende Fl. vergast und die entstandenen Gase nach mit Absperrventilen versehenen Auffangbehältern geleitet. Durch mehrfache Wiederholung dieses Vorganges erhält man Gase von entsprechender Spannung, die dann als Druckmittel zur Ausübung eines Prefsdruckes Verwendung finden können. (Patentbl. 20. 995. DRP. 104856. 30/3. 98.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines neuen Oxydationsmittels aus Persulfosäure.* Die Darst. des neuen Oxydationsmittels, das durch seine Eigenschaft, Anilin in neutraler Lsg. zu Nitrosobenzol direkt zu oxydieren, gekennzeichnet ist, besteht darin, dafs man Persulfate mit starker Schwefels. in der Kälte so lange behandelt, bis eine neutralisierte u. mit Anilin versetzte Probe die Abwesenheit von unverändertem Persulfat durch das Ausbleiben einer braunen Färbung, bzw. Fällung zu erkennen giebt. Das neue Oxydationsmittel, das ein Umwandlungsprodukt der in den Persulfaten enthaltenen Überschwefels. ist, unterscheidet sich von letzterer, aufser durch die oben erwähnte, höchst charakteristische Nitrosobenzolreaktion, auch durch eine relativ gröfsere Beständigkeit in saurer und geringere Beständigkeit in neutraler oder alkalischer Lsg., durch ihre Unfähigkeit, schwerlösliches Kaliumsalz zu bilden etc. Die Natur und Zus. der neuen Subst. sind noch nicht mit Sicherheit festgestellt. (Patentbl. 20. 958. DRP. 105857. 2/6. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.* Die durch die Vereinigung von schwefliger S. und Sauerstoff bei dem Kontaktverf. entstehende Verbindungswärme wird in der Weise ausgenutzt, dafs die in den austretenden Schwefelsäureanhydridgasen aufgespeicherte Wärme auf die in die Reaktionskammer einströmenden Gase zur Erzeugung der für die Reaktion erforderlichen Temperatur übertragen wird. Hierdurch werden die Heizeinrichtungen zum grofsen Teile überflüssig und kann der gröfste Teil des Heizmaterials gespart werden. Der Prozefs geht bei jedem Druck, am besten bei Überdruck von statten und gelingt es, mit demselben Schwefesäureanhydrid so billig darzustellen, dafs sich seine Überführung in gewöhnliche Schwefels., wie sie durch den Kammerprozefs und Platinapparate etc. bisher erzeugt wird, lohnt. (Patentbl. 20. 959. DRP. 105876. 6/1. 98.)

Halogene. **Salzbergwerk Neu-Stafsfurt**, Neu-Stafsfurt b. Stafsfurt, *Verfahren zur Gewinnung von Brom.* Reines Brom wird aus brommagnesiumhaltigen Laugen durch Austreiben mittels in berechneter Mengen zugesetzten flüssigen Chlors gewonnen. Durch Anwendung des Chlors in flüssiger Form läfst sich jeder Überschufs an Chlor vermeiden, so dafs man ein chlorfreies Brom aus der Lauge abtreiben, bezw. gewinnen kann. In gleicher Weise kann das Verf. auch zur Darst. von Jod aus den Laugen der Salpeterfabriken etc. verwendet werden. (Patentbl. 20. 958. DRP. 105822. 18/8. 98.)

Aufbereitung, Metalle. **Maschinen- u. Armaturenfabrik vorm. H. Breuer & Co.**, Höchst a. M., *Anlage zur nassen Aufbereitung.* (Patentbl. **20.** 981. DRP. 105660. 13/8. 98.)

Samuel Hermann Thurston, Long Branch, New-Jersey, V. St. A., *Verfahren zum Überziehen von Eisen und Stahl mit Kupfer oder Kupferoxyd.* Die zu überziehenden Flächen werden nach sorgfältiger Reinigung mit Kupfer so lange gerieben, bis ein Kupferüberzug auf dem Eisen gebildet ist, der dann mit den Eisenmolekülen durch Druck fest verbunden wird. Durch Erhitzen kann der Kupferüberzug zu Kupferoxyd umgewandelt werden. (Patentbl. **20.** 982. DRP. 105722. 26/10. 98.)

Glas. **Frank Shuman**, Tacony, County of Philadelphia, V. St. A., *Maschine zur Herstellung von Drahtglas.* Die Glaswalzvorrichtung des Hauptpatentes 83081 ist dahin vereinfacht, daſs die forderste Glättwalze fortgelassen ist, so daſs die zweite Walze nicht nur das Drahtgeflecht wie bisher in die plastische Glasmasse eindrückt, sondern letztere gleichzeitig auch vorwalzt. Diese Abkürzung des Walzvorganges ist namentlich dann von Nutzen, wenn sehr dünne Glasplatten mit Drahteinlage hergestellt werden sollen. (Patentbl. **20.** 989. DRP. 105516. 14/6. 98.; Zus.-Pat. zu 83081. 20/9. 92.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** R. 949.)

Otto Hedwig & Co., Dresden, *Verfahren zur Herstellung imprägnierter matter Flächen an Glastafeln.* Die Herstellung von matten, gegen Nässe unempfindlichen Flächen an Glastafeln geschieht in der Weise, daſs die Flächen zunächst mittels eines Sandstrahlgebläses mattiert u. darauf in heiſsem Zustande mit einem geeigneten Imprägnierungsmittel, z. B. einem Gemisch von Terpentin und Wachs, bestrichen u. gegen Feuchtigkeit unempfindlich gemacht werden. (Patentbl. **20.** 965. DRP. 105923. 5/10. 98.)

Thonwaren. **Ivan Th. Ulbrich**, Morchenstern, Böhmen, *Scharfbrandkanalofen.* (Patentbl. **20.** 977. DRP. 105412. 28/10. 98.)

Wilh. Borgolte, Höxter i. W., *Verfahren zur Herstellung eines cementartigen Bindemittels.* Dieser Cement soll sich vor dem Portlandcement dadurch auszeichnen, daſs er wesentlich widerstandsfähiger ist gegen atmosphärische Kohlens. u. Feuchtigkeit, sowie daſs er in frisch abgebundenem Zustande ohne besondere Vorbereitung Ölfarben und andere ähnliche Anstriche dauerhaft annimmt. Derselbe wird in der Weise hergestellt, daſs die gebräuchlichen Rohmaterialien des Cements einzeln mit schwer zersetzlichen KW-stoffen oder dergl. Verbb. unter Luftabschluſs gebrannt werden, worauf die gemahlenen Prodd. in zerkleinertem Zustande im erforderlichen Verhältnis gemischt und nochmals unter Zusatz von KW-stoffen bei Luftabschluſs gebrannt werden. (Patentbl. **20.** 955. DRP. 105522. 17/8. 97.)

Jacob Steiger, London, *Verfahren zur Herstellung eines Magnesiacementes.* Ein Magnesiacement in trockener gebrauchsfertiger Form, welcher beliebig lange, ohne feucht zu werden, aufbewahrt werden kann und nach dem Anmachen mit W. eine überaus groſse Festigkeit u. Härte erlangt, wird in der Weise hergestellt, daſs Lsgg. von Chlormagnesium und Wasserglas innig vermischt werden, die ganze M. nach erfolgter chemischer Umsetzung durch Eindampfen zur Trockne gebracht u. in gepulvertem Magnesit, mit oder ohne Zusatz der gebräuchlichen Füllstoffe, zu einem staubtrockenen Cementpulver vermengt wird. (Patentbl. **20.** 977. DRP. 105523. 15/8. 99.)

Georg Stratmann, Steele b. Bochum, *Kunststeine und Mörtel aus Schlaken.* Dieser Kunststein, welcher sich durch eine sehr hohe Zugfestigkeit auszeichnet und schnell steinartig erhärtet und unabhängig von den Einflüssen der Witterung ist, besteht aus einem Gemisch von gemahlenem Schlackengrand, gemahlenem, kohlensaurem Kalk und Cement, welchem Gemisch als Füllmittel noch Mineral- oder Schlackentrümmer in Form von Sand oder Körnern zugesetzt werden können. (Patentbl. **20.** 955. DRP. 105652. 28/12. 97.)

Brenn- u. Leuchtstoffe. **Robert Tigler u. Wilhelm Surmann**, Meiderich, *Vorrichtung zum Erhitzen, Trocknen und Mischen von Kohlen und einem Bindemittel.* (Patentbl. **20.** 940. DRP. 105385. 25/6. 98.)

Carl Beutner, Kol. Grunewald, *Elektrisch beheizter Vergaser für flüssige Brennstoffe.* Die Vergasung geschieht mittels eines durch Elektrizität erhitzten Körpers (in den flüssigen Brennstoff eingelegte oder um den den Brennstoff enthaltenden Vergaser herum gelegte Spirale) in der Weise daſs eine selbstthätige Regelung der Gaserzeugung bewirkt wird, indem die Spannkraft des entwickelten Gases das Niveau der zu verdampfenden Fl. beeinfluſst und infolge dessen die Flächen des erhitzten Körpers oder des durch denselben erwärmten Vergasers nur so weit von der Fl. benetzt werden, als zur Entwickelung der jeweils benötigten Gasmengen erforderlich wird. (Patentbl. **20**. 939. DRP. 105408. 10/11. 98.)

Fritz Trendel, Berlin, *Hydraulisches Rückschlagventil für Gassammelglocken.* (Patentbl. **20**. 1005. DRP. 105410. 26/10. 98.)

C. Otto & Comp., G. m. b. H., Dahlhausen a. d. Ruhr, *Koksofen.* Die Gasabführung wird so eingerichtet, daſs die zuerst sich bildenden wasserreichen Destillationsgase zur Verminderung ihres Wassergehaltes durch eine erste Auslaſsöffnung abgeleitet und in Niederschlagsvorrichtungen auf etwa 50° abgekühlt werden. Die später sich entwickelnden wasserärmeren Gase werden nach Abschlieſsung der ersten Auslaſsöffnung durch eine zweite Auslaſsöffnung, welche bis dahin verschlossen war, dem Ofen entnommen, um gemeinschaftlich mit den ersten Gasen den Brennern zugeführt und mittels derselben unter Zuführung nötigenfalls vorgewärmter Luft verbrannt zu werden. (Patentbl. **20**. 940. DRP. 105432. 10/1. 99.)

Emil Füller, Berlin, *Erzeugung eines Gasluftgemisches für Beleuchtungszwecke in Gasmessern mit Luftschöpftrommeln.* Ein Gas- u. ein Luftmesser sind in solche Verbindung gebracht, daſs die beide Meſsorgane passierenden Gasarten ein stets gleichbleibendes Verhältnis aufweisen, wobei die Zuführung der Luft in den Luftmesser unter Spannung zum Zweck der Erzielung eines für die Leuchtwirkung nötigen stärkeren Ausströmungsdrucks an den Brennern erfolgt. (Patentbl. **20**. 942. DRP. 105645. 22/4. 98.)

Société anonyme des Mines d'Albi, Paris, *Fahrbare Einrichtung zum Feststampfen der Kohle im Koksofen vor oder während der Entgasung.* (Patentbl. **20**. 958. DRP. 105733. 15/12. 98.)

Max Strakosch und **Franz Schmid**, Wien, *Acetylenentwickler mit Lochungsvorrichtung für die Carbidpatronen.* (Patentbl. **20**. 986. DRP. 104790. 26/4. 98.)

Fr. A. Spangenberg, Gr.-Salze, *Acetylenentwickler mit Umsteuerung des Wasserzuflusses.* (Patentbl. **20**. 986. DRP. 104792. 20/12. 98.)

Otto Scharlach, Nürnberg, *Ausstoſsvorrichtung für Acetylenentwickler mit mehrteiligem Carbidbehälter.* (Patentbl. **20**. 986. DRP. 105077. 16/8. 98.)

Alec Browett, Stroud Green, Grafschaft London, *Carbidpatrone.* Das W. dringt durch eine mit Löschpapier abgedeckte Öffnung in die Patrone ein. (Patentbl. **20**. 986. DRP. 105225. 25/9. 98.)

Alfred Schwenger, Hamburg, *Acetylenentwickler mit geteiltem Carbidbehälter.* Der fächerförmig geteilte Carbidbehälter ist durch eine drehbare, den Carbidbehälter wasserdicht abschlieſsende Deckplatte abgeschlossen, welche den Zutritt des W. jeweilig nur in eine Abteilung des Behälters gestattet. (Patentbl. **20**. 986. DRP. 105287. 29/10. 98.)

Emil Soxhlet, François van den Berghe u. **Gebrüder Borremans**, Hal b. Brüssel, *Verfahren zur Darstellung eines Acetylenwasserstoffgemisches.* Calciumcarbid wird im Gemisch mit Natriumcarbonat und Zink mit W. zusammengebracht. Der Prozentsatz der beiden Zuthaten wechselt je nach Umständen, überschreitet jedoch nicht 5%. Aus dem Calciumcarbid bilden sich Acetylen u. Calciumhydroxyd; dieses setzt sich zum Teil mit dem Natriumcarbonat zu Calciumcarbonat um unter Bildung von Natriumhydroxyd. Letzteres sowie der verbliebene Teil des Calciumhydroxyds verbinden sich mit dem Zink unter Entwickelung von Wasserstoff, welcher sich mit dem gleichzeitig erzeugten Acetylen vermischt. (Patentbl. **20**. 986. DRP. 105327. 28/10. 97.)

Max Strakosch und **Franz Schmid**, Wien, *Acetylenentwickler, bei welchem das Wasser von unten gegen das Carbid gespritzt wird.* Dadurch, daſs das W. von unten gegen das auf einem Sieb oder Rost liegende Carbid gespritzt wird, wird der ausgeschiedende Kalk stets von dem Carbid abgespült. Infolge dessen hört die Gasentwickelung fast momentan nach dem Absperren des Wasserzuflusses auf, da das Carbid stets frei von anhaftendem feuchten Kalk ist. (Patentbl. **20**. 986. DRP. 105328. 16/12. 98.)

Leroy S. Buffington, Minneapolis, Staat Minnesota, *Calciumcarbidpatrone.* Die Patrone besteht aus zwei Teilen, die sich teleskopartig in einander verschieben können, so daſs der Rauminhalt der Patrone bei der Gasentw. sich entsprechend der hiermit verbundenen Ausdehnung der Füllung selbstthätig ändert. Beim Transport werden die teleskopartigen Teile durch einen Deckel luft- u. wasserdicht verschlossen. Man erreicht hierbei ein bequemes Transportieren des Carbids und ein rasches und sauberes Entleeren der Gasentwickler, in denen sich kein Kalkschlamm absetzen kann. (Patentbl. **20**. 987. DRP. 105864. 30/10. 97.)

Allgemeine Acetylengasgesellschaft Oskar Falbe und **Borchardt**, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Carbidzuführung bei Acetylenentwicklern.* Anstatt, wie es bei dem Entwickler nach Patentschrift 98142 (vgl. C. **98**. 741) geschieht, das Carbid durch einen seitlichen Einfüllschacht einzuschütten, wird es hier, in einem mittels Gestänges steuerbaren Lenkeimer eingeschlossen, eingeführt. Der lösbar befestigte Deckel des Carbideimers ist mit regelbaren Durchbrechungen versehen. Dadurch kann der Zutritt des W. und somit auch die Gasentwickelung dem Bedarfe angepaſst werden. Der Kalkrückstand bleibt im Eimer beisammen, er kann also bequem und mit einem Male entfernt werden. (Pbl. **20**. 964. DRP. 104874. 15/3. 98.)

J. E. Alb. Lüllemann und **J. Matthew**, Hamburg, *Acetylenentwickler mit Bethätigung der Carbidzufuhr mittels Wasserzuflusses.* (Patentbl. **20**. 987. DRP. 105919. 14/9. 98.)

F. J. Bergmann, Neheim a. d. Ruhr, *Acetylenentwickler mit von auſsen nachfüllbaren Carbidbehältern.* Den Deckel des Entwicklers durchdringen mehrere Carbidbehälter, welche oben mistels eines Schraubenverschlusses gasdicht verschlieſsbar sind. An ihrem unteren Ende besitzen sie mit einer Gummidichtung ausgerüstete Klappen, die an einer durch die Wandung des Entwicklers hindurchtretenden Welle befestigt sind. Öffnet man durch Bethätigung dieser Welle eine der Bodenklappen, so fällt der Inhalt des betreffenden Behälters in das Entwickelungswasser hinab. Nach Schlieſsung der Klappe und Lösung des oberen Verschlusses kann man den Behälter von neuem beschicken, ohne daſs der Entwickler mit der äuſseren Luft in Berührung tritt. (Patentbl. **20**. 987. DRP. 105920. 8/12. 98.)

J. Kremer, Gilly', Belgien, *Während des Betriebes zu reinigender Schlammsammler an Acetylenentwicklern.* (Patenbl. **20**. 1005. DRP. 105959. 22/6. 98.)

Fette und Ole. **Otto Vetter**, Stuttgart, *Verfahren zur Herstellung einer Masse zum Einfetten von Metallgegenständen.* Die Masse, welche zum Einfetten von Metallgegenständen, insbesondere von Waffen und Munition verwendet wird, um dieselben gegen atmosphärische Einflüsse zu schützen, wird dadurch erhalten, daſs gleiche Gewichtsteile reines Bienenwachs und Copaivabalsam zusammengeschmolzen werden. (Patentbl. **20**. 1005. DRP. 106040. 11/1. 99.)

Nahrungsmittel. **Siegfried Simon**, Wien, *Verfahren zur Abscheidung des doppeltkohlensauren Eisenoxyduls aus natürlichem Mineralwasser.* Um das doppeltkohlensaure Eisenoxydul aus natürlichem Mineralwasser auszuscheiden, ohne das W. in seiner sonstigen Beschaffenheit zu verändern, wird das W. in einer Kohlensäureatmosphäre mit der zur Umwandlung des doppeltkohlensauren Eisenoxyduls in unl. Eisenhydoxyd erforderlichen Menge Sauerstoff behandelt. (Patentbl. **20**. 995. DRP. 105636. 7/7. 98.)

Schluſs der Redaktion: den 29. Jan. 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 8. 21. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Thomas Tommasina, *Über die Fluoreszenz des Aluminiums und Magnesiums in Wasser und Alkohol unter dem Einfluſs der Ströme des Induktionsapparates.* Aluminium u. in schwächeren Grade Magnesium zeigen deutliche Floureszenz, wenn sie in reinem W. oder A. als Pole eines Induktoriums verwendet werden. Die Erscheinung tritt selbst in Brunnenwasser oder in schwach angesäuertem W. auf, nicht dagegen in Vaseline oder Petroleum. Entfernt man die Oxydschicht der Metalle, so wird die Fluoreszenz schwächer. Der Öffnungsstrom macht die Anode, der Schlieſsungsstrom die Kathode leuchtend; die Erscheinung tritt also nur an der jedesmaligen Anode auf. Das Fluoreszenzlicht wirkt nicht auf den Bariumplatincyanürschirm, wohl aber auf die photographische Platte. Der Vf. glaubt, daſs die Fluoreszenz hervorgerufen wird durch den die dielektrische Oxydschicht der Anode durchdringenden Stromstoſs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 957—59. [5/12*. 1899]; Arch. Sc. phys. nat. Genève **9**. 46—49. 15/1.) Bodländer.

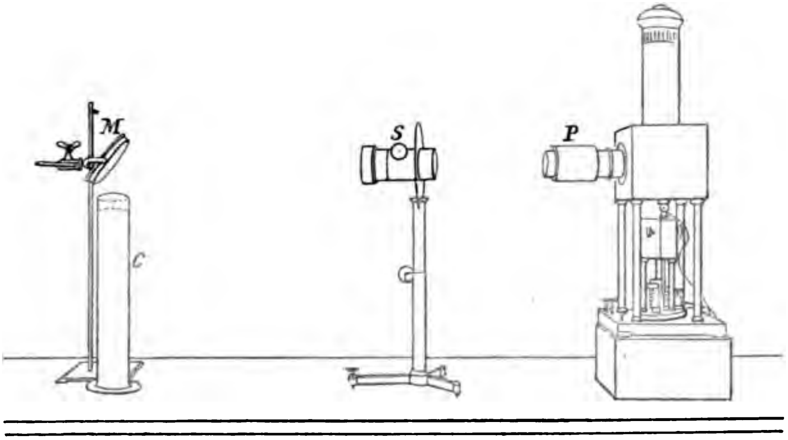


Fig. 20.

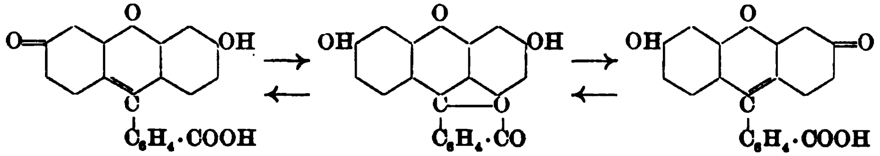
N. Umow, *Über eine Methode objektiver Darstellung der Eigenschaften des polarisierten Lichtes.* In einem trüben Medium wird das Licht an der Grenze zwischen der klaren Fl. und dem trübenden Stoff polarisiert; tritt polarisiertes Licht in das Medium, so spielt jedes suspendierte Körperchen die Rolle eines Analysators. Diese Erscheinung kann z. B. dazu dienen, die Erscheinungen der Zirkularpolarisation objektiv darzustellen. In Figur 20 trägt die elektrische Lampe ein groſses Foucault'sches Prisma P, welches an seinem vorderen Ende mit einem Diaphragma mit runder Öffnung versehen ist. Das Bild dieser Öffnung wird mit dem Projektionsapparat S in gewünschter Entfernung entworfen. Der Metallspiegel M wirft das polarisierte Lichtbündel vertikal nach unten in einen Cylinder, der die trübe Fl. enthält. Besteht

diese aus W., dem einige Tropfen einer alkoh. Kolophoniumlsg. bis zur schwachen Opaleszenz zugesetzt sind, so sieht man im Gefäfs eine vertikale Lichtsäule, deren Mantel auf zwei gegenüberliegenden vertikalen Streifen dunkel ist. Wird zwischen *P* und *S* eine senkrecht zur Axe geschnittenene Quarzplatte eingeschaltet, so überzieht sich der Mantel des Lichtbündels in der Fl. scheinbar mit vertikalen farbigen Streifen, deren Reihenfolge rot, orange, grün oder umgekehrt von der Drehungsrichtung des Quarzes abhängt. Ist die trübe Fl. eine wss. Zuckerlsg., die durch eine alkoh. Kolophoniumlsg. getrübt ist, so zeigen sich infolge der Zirkularpolarisation in der Lsg. im monochromatischen Licht dunkle Spiralen auf dem Mantel des Lichtbündels, im weifsen Lichte aber farbige Spiralen in der Reihenfolge Braun, Grau, Violett, Indigo, Blau, Grün, Gelb, Orange, Rot, Purpurgrau, Graugrün. Der Vf. giebt die Theorie dieser und anderer auf ähnlichem Prinzip beruhender Vorlesungsversuche. (Z. physik. Ch. **30**. 711—15. 30/12. 1899.) Bodländer.

Herm. Thiele, *Über das Leuchten der Auerglühkörper*. Für die auffallende Erscheinung des grofsen Leuchtvermögens der Glühkörper hat Bunte (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 10; C. **98**. I. 537) auf Grund von Versuchen Eitner's die Erklärung gegeben, dafs das Lichtemissionsvermögen der Thor-Cer-Mischungen nicht wesentlich höher sei, als das anderer Körper, u. dafs die intensive Lichtentwickelung nur davon herrühre, dafs durch eine katalytische Wirkung des Cers eine besonders lebhafte lokale Verbrennung und demzufolge eine sehr hohe Temperatur des Strumpfes hervorgerufen würden. — Der Vf. ist der Ansicht, dafs die Eitner'schen Verss. nicht beweisend sind, weil die apparative Durchführung derselben eine Trennung des von den glühenden Wandungen ausgestrahlten und an der Leuchtfläche reflektierten Lichtes von dem von den Versuchskörpern emittierten nicht gestattete. Durch Verwendung der äufserst h. Luftschicht, welche sich über dem flammenähnlichen Funkenstrom des Wehnelt-Unterbrechers (Wiedemann's Ann. **68**. 260) befindet, als Wärmequelle gelang dem Vf. der Nachweis, dafs die Cer-Thor-Mischungen als ihre spez. Eigenschaft ein wesentlich höheres Lichtemissionsvermögen besitzen als andere Körper, u. dafs das Maximum der Leuchtkraft von 1—2% Cer-haltigen Mischungen erreicht wird, wie sie zu den Glühstrümpfen verwendet werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 183—87. 22/1. [28/12. 1899.] Lab. d. Vf. Dresden.) Stelzner.

J. T. Hewitt, *Über die Beziehung zwischen der Konstitution einiger Substanzen und der Fluoreszenz, welche sie zeigen*. Da Fluoreszenz auf der Absorption strahlender Energie von bestimmter Wellenlänge und Emission derselben Energie nach Verminderung der Schwingungsgeschwindigkeit beruht, sollte man, nach Ansicht des Vf.'s, erwarten, die Fluoreszenz gewöhnlich als Eigenschaft derjenigen Substanzen zu finden, die in tautomeren Formen existieren können. In der That sind die Farbstoffe, welche Fluoreszenz zeigen, fast ohne Ausnahme tautomer, u. die Ausnahmen stellen gewöhnlich Körper dar, für die kein grofser Grad von Reinheit garantiert werden kann. Dagegen zeigen viele Substanzen, welche sich tautomer verhalten, keine Fluoreszenz. Dies kann auf die Thatsache zurückgeführt werden, dafs in einer Lsg., in welcher die beiden tautomeren Formen im Gleichgewicht sind, die Reaktionsgeschwindigkeiten von einer Form zur anderen so klein sind, dafs nur sehr wenige der Moleküle Energie absorbieren, wenn sie der einen, emittieren, wenn sie der anderen Konfiguration angehören. Anders ist es, wenn das Molekül in einer seiner Konfigurationen symmetrisch ist. Der Übergang von dieser zur anderen Konfiguration bedingt eine von zwei Veränderungen, welche gleich an Gröfse, aber entgegengesetzt in der Richtung sind. Ebenso wie ein Pendel regelmäfsig zwischen zwei extremen Stellungen schwingt, indem es in regelmäfsigen Intervallen durch den niedrigsten Punkt geht, so erleidet ein Molekül einer solche Tautomerie zeigenden Substanz fortwährenden schnellen Wechsel. Fluoresceïn selbst giebt Derivate, nicht

nur eines phenolischen Laktons, sondern auch einer Chinoncarbonsäure. Der Übergang von der Lakton- zur Chinoncarbonsäureform kann durch die Verschiebung eines der phenolischen Wasserstoffatome bewirkt werden. Die Symmetrie des Moleküls bedingt hierbei die Gleichheit der Energie, welche für die Verschiebung eines jeden der beiden Wasserstoffatome nötig ist. Daher werden alle Moleküle fortgesetzt und häufig tautomere Veränderung erleiden, und die Energie, die absorbiert wird, wenn die Moleküle die eine Konfiguration haben, wird bis zu einem schätzbaren Grade emittiert werden, wenn sie der anderen Konfiguration entsprechen. Es ist praktisch sicher, dafs die Schwingungsgeschwindigkeit des Fluoresceïns in den beiden Zuständen verschieden ist, da die den beiden Formen entsprechenden Diäthyläther ganz verschieden im Charakter ihrer Absorption sind, und der Energie von grofser Schwingungsgeschwindigkeit ist daher Gelegenheit gegeben, in Energie von gröfserer Wellenlänge verwandelt zu werden. Beim Fluoresceïn kann der Zustand eines Moleküls durch folgendes Bild dargestellt werden:



Die gröfsere Zahl der fluoreszierenden Farbstoffe entspricht dieser kurz angegebenen Theorie. Die Ausnahmen können in zwei Klassen geteilt werden. 1. Substanzen, welche die erforderliche Struktur haben, aber keine Fluoreszenz zeigen. 2. Substanzen, welche Fluoreszenz zeigen, aber nicht die doppelt symmetrische Struktur haben, welche im Fluoresceïn besprochen worden ist. Viele dieser Ausnahmen sind sicherlich nur scheinbar, indem das Fluoreszenzspektrum nicht genügend untersucht worden ist. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 3—4. 24/1.) Posner.

W. Louguinine, *Untersuchung der latenten Verdampfungswärmen einiger Nitrile und anderer organischer Stoffe.* Die Unters. erfolgte nach der Methode von Regnault unter Anwendung gewisser früher beschriebenen Modifikationen. Es war nötig, die spezifischen Wärmen der untersuchten Fll. zu bestimmen. Die erhaltenen Werte sind die folgenden:

	Spezifische Wärme		Verdampfungswärme S	$\frac{MS}{T}$
	Grenzen	Wert		
Acetonitril	20,7— 66,4°	0,5408	170,68	19,74
Prop onitril	19,2— 95,1	0,5378	134,40	19,97
Capronitril	18 —155,5	0,5417	88,09	19,89
Benzonitril	21 —186	0,4412	87,71	19,47
Pyridin	21,5—107,6	0,4315	101,39	20,62
Piperidin	19,5— 97,5	0,5233	88,92	19,95
Acetophenon	20 —196	0,4744	77,24	19,44
m-Kresol	21 —197	0,5534	100,46	22,86
Essigsäure	22,5—111,4	0,5323	89,79	13,74

M ist das Molekulargewicht, T der absolute Kp., die Zahlen der letzten Spalte sind also die Konstanten der Trouton'schen Regel. Die Flüssigkeitsmoleküle der ersten 7 Körper sind demnach nicht polymerisiert. m-Kresol scheint nach diesen Werten im fl. Zustande etwas polymerisiert zu sein. Wenn man bei Essigsäure zu S den Wert 80 hinzufügt, der nach Berthelot dem Übergang der zweiatomigen

Gasmoleküle in einatomige entspricht, ergiebt sich als Wert für *M S/T* 26,28. Dafs Acetophenon nach diesen Ergebnissen nicht polymerisiert ist, steht mit den früheren Ergebnissen des Vf.'s bei den Ketonen der Fettreihe im Einklang. Propionitril hat nach der Methode von RAMSAY und SHIELDS polymere Flüssigkeitsmoleküle, nach der des Vf.'s einfache. Der für die Verdampfungswärme der Essigsäure gefundene Wert weicht sehr ab von dem, welchen BERTHELOT u. OGIER (84,9) erhalten haben. (Arch. Sc. phys. nat. Genève **9**. 5—26. 15/1. [21/12.* 1899.].) BODLÄNDER.

O. Boudouard, *Numerische Gesetze der chemischen Gleichgewichte.* Aus seinen Verss. über das Gleichgewicht zwischen Kohle, Kohlenoxyd u. Kohlensäure bei 650 und 800° (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 822. 824. 1522. 1524; C. **99**. I. 962; II. 244) berechnet der Vf. nach bekannten Formeln das Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen. Ist c der Gehalt des Gases bei Atmosphärendruck an CO_2, c_1 an CO, so sind im Gleichgewicht:

Temperaturgrade	c (CO_2)	c_1 (CO)
450	0,98	0,02
500	0,95	0,05
600	0,77	0,23
650 (gefunden)	0,61	0,39
760	0,42	0,58
800 (gefunden)	0,10	0,90
900	0,035	0,965
925 (gefunden)	0,04	0,96
1000	0,007	0,993
1050	0,054	0,996

(C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 132—34. College de France. Lab. von LE CHATELIER.) BODLÄNDER.

William French und **F. Ashworth**, *Über die Löslichkeit verschiedener Gase in Wasser.* Um diese als Vorlesungsvers. vorzuführen, benutzen die Vff. eine dem LUNGE'schen Nitrometer ähnliche Anordnung von Büretten. Zwei kommunizierende Büretten werden etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, aus der einen, graduierten Bürette die Luft verdrängt, etwa 30 ccm k. entluftetes, dest. W. eingezogen, dann etwa 5 ccm des Gases. In der zweiten Bürette wird so viel W. aufgeschichtet, dafs bei gleichem Quecksilberniveau auch die beiden Wassersäulen in den Büretten gleich sind. Nun wird die Bürette, welche das Gas enthält, tüchtig geschüttelt, bis eine Volumveränderung am Gase nicht mehr zu bemerken ist, u. die Volumverminderung desselben unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur festgestellt. Durch diesen einfachen Vorlesungsvers. kann z. B. gezeigt werden, wie Stickstoff weniger l. in W. ist als Sauerstoff. (Chem. News **81**. 13. 12/1. Grammar School. Bury.) WOY.

Anorganische Chemie.

A. Brochet, *Über die Elektrolyse des Chlorkaliums.* Unter Benutzung des von MÜLLER (Z. f. Elektrochemie **5**. 469; C. **99**. I. 1061) angegebenen Kunstgriffes, die Ausbeute an Chlorat zu erhöhen und die Reduktion an der Kathode zu vermindern durch Zusatz einer kleinen Menge Dichromat, hat der Vf. die Elektrolyse von Chlorkalium in alkal. und neutraler Lsg. untersucht. Die Gesamtausbeute an Chlorat u. Hypochlorit ist in schwach alkal. Lsg. während der ersten $1^1/_2$ Stdn. höher als 90% und nach 10 Stdn. noch über 70%. Das Verhältnis von Chlorat zu Hypochlorit wächst mit der Dauer des Vers.; zuletzt wird der Hypochloritgehalt konstant und der Strom bildet nur noch Chlorat. Die Wasserzers. ist zuerst sehr schwach und steigt bis zu einem konstanten Wert. In neutraler Lsg. ist die Ausbeute noch besser

und die Grenze der Hypochloritbildung noch höher. In stark alkal. Lsg. ist das Umgekehrte der Fall. Dafs bei niedriger Temperatur und in kaum alkal. Lsg. sich so viel Chlorat bildet, erscheint dem Vf. als besonders bemerkenswertes Ergebnis. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 134—37. Ecole de Phys. et Chim. ind.) Bodl.

J. M. Eder und **E. Valenta**, *Das Spektrum des Broms*. Die Vff. verwendeten zu ihren Verss. Plücker'sche Röhren, deren Kugeln einen Durchmesser von 6 cm besafsen. Die Ergebnisse der Wellenlängenmessungen sind tabellarisch zusammengestellt und mit denjenigen früherer Beobachter verglichen. — Über die Einzelheiten ist zu erwähnen: Das Linienspektrum ist am deutlichsten bei einem Drucke von 8—10 mm; bei Verminderung des Druckes wirkt die Abnahme der Helligkeit, bei Vermehrung die Verbreiterung der Linien, die wie beim Chlor (C. **99**. II. 358) für die einzelnen Linien in verschiedenem Betrage erfolgt, störend. Bei niederen Drucken tritt aufser diesem Spektrum im Violett bei λ 4300 ein kontinuierliches Spektrum auf, welches besonders bei λ 3700 so an Helligkeit zunimmt, dafs es nur von den stärksten Linien übertroffen wird. Eine Absorption des Linienspektrums tritt, wie dies Hittorf u. Kroner auch beim Jod gefunden haben, durch die selbstleuchtenden Bromdämpfe nicht ein. Anscheinend hat dieses Spektrum zwischen λ 4200 bis 4900 ein Minimum und tritt bei Wellen, deren Länge mehr als 4900 beträgt, wieder hervor. Ein drittes Spektrum, welches das Linienspektrum mit ziemlicher Helligkeit durchsetzt, tritt bei 45 mm Druck auf; dasselbe entspricht wahrscheinlich dem normalen Bandenspektrum anderer Elemente, wie S, N und Hg. Eine Gegenüberstellung der Wellenlängen der hellen Linien im Bandenemissionspektrum des Broms mit den Beobachtungen von Hasselberg über die dunklen Linien im Absorptionsspektrum zeigt, dafs sich dieselben entsprechen. Zur Charakterisierung des Broms halten die Vff. das Linienspektrum besonders geeignet. (Denkschr. d. math.-naturw. Klasse d. Kaiserl. Akademie d. Wissenschaften. Wien. 1—8. Juni 1899. Sep. von Vff.) Böttger.

S. Tanatar, *Über Superoxyde*. Diejenigen Superoxyde, in denen die Sauerstoffatome wie im H_2O_2 verkettet, sind und welche bei der Zers. mit SS. H_2O_2 liefern, bezeichnet man als *„echte Superoxyde"*; unter *„unechten Superoxyden"* könnte man demgemäfs solche verstehen, welche H_2O_2 (meistens energisch) zers. — Piccini (Z. anorg. Ch. **12**. 169; C. **96**. II. 76) hat ferner angegeben, dafs alle echten Superoxyde in saurer Lsg. O-reiche Verbb., wie MnO_2, PbO_2 oder $KMnO_4$, reduzieren u. niemals durch Einw. von Salpetersäure oder unterchloriger S. entstehen. — Der Vf. macht nun darauf aufmerksam, dafs vielleicht thermochemische Gründe allein genügen, um das verschiedene Verh. der Superoxyde zu erklären. So ist z. B. die Wärmetönung bei der Zers. der Superoxyde des Mn, Pb, Co u. Tl um 10—20 Cal. kleiner, als zur B. von H_2O_2 aus H_2O u. O nötig sind. Derartige Superoxyde können schon deshalb bei der Zerlegung mit SS. kein H_2O_2 liefern. Dagegen könnte von den unechten Superoxyden das *Nickelsuperoxyd* bei seiner Lsg. in verd. Schwefelsäure H_2O_2 ergeben; doch steht dem entgegen, dafs schon sehr geringe Mengen Nickelsuperoxyd H_2O_2 rasch zers., und es gelang deshalb nur wenig H_2O_2 in der schwefels. Lsg. des Nickelsuperoxyds mittels Jodkalium nachzuweisen. — Gelegentlich können auch Superoxyde vom Typus des H_2O_2 durch Wechselwirkung mit unechten Superoxyden in alkal. Lsg. entstehen, so wurde, was auf eine intermediäre B. von Barium-, bezw. Calciumhyperoxyd hindeutet, Chamäleon unter O-Entw. entfärbt, als geringe Mengen Nickel- oder Kobaltsuperoxyd einer mit $Ba(OH)_2$ oder $Ca(OH)_2$ versetzten und aufgekochten $KMnO_4$-Lsg. zugefügt wurden. — Auch kann $Ba(OH)_2$ zu BaO_2 oxydiert werden, wenn man es mit alkal. NaOCl-Lsg. behandelt; in einer derartigen Fl. wurde $KMnO_4$ in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch reduziert. Vielleicht ist hier die Geschwindigkeit der Rk. zwischen BaO_2 und $KMnO_4$ gröfser, als die der gegen-

seitigen Zers. des Superoxyds u. der unterchlorigen Säure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 205—8. 22/1. [18/12. 1899.] Chem. Lab. d. Neuruss. Univ. Odessa.) STELZNER.

L. **Ouvrard**, *Über die Metallborate.* Das dreibasische Kadmiumborat kann in folgender Weise dargestellt werden: Ein äquimolekulares Gemenge von Borsäureanhydrid und Fluorkalium = Fluorhydrat wird mit 1 Mol. Kadmiumoxyd versetzt, erst auf mäſsige Temperatur und dann zum Schmelzen erhitzt. Wenn die Entw. von Fluorbor aufgehört hat, wird die M. abgekühlt und mit W. behandelt. Hierbei wird das Trikadmiumborat, $Bo_2O_3 \cdot 3CdO$, in Form von Prismen erhalten, welche unl. in W., ll. in verd. SS. sind und auf polarisiertes Licht einwirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 172—75. [22/1.*].) HESSE.

Organische Chemie.

G. **Druce Lander**, *Bemerkung über den Gebrauch eines Gemisches von trockenem Silberoxyd und Alkylhaloiden als alkylierendes Agens.* Trockenes Silberoxyd u. Alkyljodide sind zur Darst. von Estern der Alkyloxysäuren benutzt worden (J. Chem. Soc. London **75**. 157. 485. 754). Vf. studiert die Brauchbarkeit der Methode für die Darstellung der Alkylderivate von Verbb. anderer Klassen. Optisch-aktiver *Äthylmenthyläther* wurde aus l-Menthol mit trockenem Silberoxyd u. Jodäthyl erhalten. Öl. Kp. 207,5—209,5°. $D^{20}{}_4$. 0,8537. $[\alpha]_D{}^{20}$ = —98,32°. Analog wurden die Äthyl- u. Isopropyläther des Benzoins erhalten. *Benzoinäthyläther.* Nadeln aus PAe. F. 58 bis 58,5° (s. LIMPRICHT und JENA, LIEBIG's Ann. **155**. 96; u. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2415). *Benzoinisopropyläther.* Nadeln vom F. 72—75°. Mit Benzamid giebt trockenes Silberoxyd u. Jodäthyl *Äthylbenzimidoäther.* Das Chlorhydrat schm. bei 119—120° unter Gasentw. (s. PINNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1654; u. TAFEL u. ENOCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 103). Die Einführung einer Äthylgruppe an Stelle von Wasserstoff im Acetessigester kann leicht nach dieser Methode erreicht werden. Es entsteht jedoch Äthylacetessigester, der etwa 2% β-Äthoxykrotonsäureester vom F. 30° enthält und bei der Verseifung Äthoxykrotonsäure vom F. 137,5° liefert. Auch die Einführung einer Äthylgruppe in Äthylacetessigester und Malonsäureester ist nach dieser Methode möglich, doch ist die Ausbeute gering. Die B. der entsprechenden homologen Äthoxykrotonsäure konnte nicht beobachtet werden. Acetbernsteinsäureester kann aus Acetessigester mit Silberoxyd und Jodessigsäureester dargestellt werden. Weitere Mitteilungen folgen. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 6. 24/1.) POSNER.

V. **Thomas**, *Über die Einwirkung des Quecksilbers auf Methylenjodid.* Läſst man Hg, Hg_2J_2 u. Methylenjodid in der Kälte aufeinander einwirken, so erhält man die von SAKURAI (J. Chem. Soc. London **37**. 658; C. **80**. 808) beschriebenen Verbb. Bei dieser Rk. scheint aber die Ggw. des Hg_2J_2 keine Rolle zu spielen. Denn auch bei Abwesenheit desselben erfolgt dieselbe Rk. Auf die dabei entstehenden Prodd. wird Vf. demnächst zurückkommen. — Erhitzt man aber 40 g Hg mit 22 g Methylenjodid 10—12 Stdn. lang auf 190—200° (Rohr), so entsteht neben Merkurijodid ein Gemenge von *Methan* und *Äthan*, und zwar im Verhältnis von $CH_4 : 2C_2H_6$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 49—51. 20/1. Paris. Univ.-Lab.) HESSE.

L. **Mamlock** u. R. **Wolffenstein**, *Zur Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Fettamine* (vgl. DUNSTAN, GOULDING, J. Chem. Soc. London **75**. 1004; C. **99**. II. 1024). Durch Vermischen von 60 g *Dipropylamin* mit 1100 ccm 2,5%ig. H_2O_2-Lsg. entsteht langsam *Dipropylhydroxylamin*, $(C_3H_7)_2N \cdot OH$; Krystallm.; Kp_{80}. 72—74° l. in W., A., Ä.; besitzt alkal. Rk.; riecht angenehm würzig; reduziert FEHLING'sche Fl., Kupferacetat und Ag-Lsg.; rötet fuchsinschweflige S.; liefert mit Zn und HCl

quantitativ Dipropylamin zurück; vereinigt sich mit SO_2 (33 %ige $NaHSO_3$-Lsg.) zu *Dipropylsulfaminsäure*, $(C_3H_7)_2N \cdot SO_3H$, Krystallm. aus Bzl. u. Lg. vom F. 135°. — Von 320 ccm 3 %ig. H_2O_2-Lsg. werden 30 g *Tripropylamin*, $(C_3H_7)_3N$, bei Ggw. der zur Lsg. erforderlichen Menge Aceton fast quantitativ zu *Tripropylaminoxyd*, $(C_3H_7)_3NO$, oxydiert; krystallinische, an der Luft leicht zerfliefsende M. von basischen Eigenschaften; die halogenwasserstoffsauren Salze sind ebenfalls hygroskopisch. — Pikrat, $C_9H_{21}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. F. 130°. — Beim Destillieren im Vakuum zerfällt das Oxyd glatt in *Propylen*, C_3H_6, und Dipropylhydroxylamin; unter gewöhnlichem Druck ergiebt die Zers. neben diesen noch Tripropylamin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 159 bis 161. 22/1. [11/1.] Organ. Lab. der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

G. H. A. Clowes u. **B. Tollens**, *Über Formaldehyd- oder Methylenderivate der Säuren der Zuckergruppe*. Die Arbeit ist eine Fortsetzung und Ergänzung der Arbeiten von SCHULZ und TOLLENS (LIEBIG's Ann. **289**. 20; C. **96**. I. 195), HENNEBERG und TOLLENS (LIEBIG's Ann. **292**. 31; C. **96**. II. 471), sowie WEBER und TOLLENS (LIEBIG's Ann. **299**. 316; C. **98**. I. 559); sie beschäftigt sich mit dem Verhalten der Galaktonss., der Mannons., der Xylon- und Arabons. gegen Formaldehyd und konz. HCl.

Dimethylengalaktonsäure, $C_6H_8(CH_2)_2O_7$. Bei der Darst. der Calciumsalze der Galaktons. und der anderen einbasischen SS. der Zuckergruppe hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das $CaCO_3$ vor dem Bromzusatz zur Glykoselsg. zu geben, da dann die Rk. schneller und regelmäfsiger verläuft. Ein so aus galaktonsaurem Calcium mittels Oxalsäure dargestelltes *Galaktonsäurelaktonhydrat* schmolz bei 66° und hatte $[\alpha]_D$ = —67,9°. Gleiche Gewichtsteile galaktonsauren Calciums, konz. HCl und 40%iger Formaldehydlsg. geben beim Stehen über H_2SO_4 u. Kalk bei gewöhnlicher Temperatur *Dimethylengalaktonsäure*, $C_8H_{12}O_7$ + $2H_2O$ (bei 40° getrocknet $1H_2O$), F. 136°, swl. in W. (1 : 112), A. und Ä. $[\alpha]_D$ = +45,3°. Mit Phenylhydrazin und Essigs. in W. bildet sich wahrscheinlich das Phenylhydrazinsalz der S., Nadeln (aus verd. A.), F. 208°. Kaliumsalz, $C_8H_{11}O_7K$ + H_2O, etwas hygroskopische Nadeln. Natriumsalz, $C_8H_{11}O_7Na$ + H_2O. Zinksalz, $(C_8H_{11}O_7)_2Zn$ + $2H_2O$, Krystalle (aus A.). Strontiumsalz, $(C_8H_{11}O_7)_2Sr$ + $2H_2O$ (?), krystallinisch. Kupfersalz, $(C_8H_{11}O_7)_2Cu$ + $2H_2O$, krystallisiert nicht; A. fällt amorph.

Monomethylen-d-mannonsäurelakton, $C_6H_8(CH_2)O_6$. Mannose aus Steinnüssen wird in gleicher Weise wie Galaktose oxydiert, das *Mannonsäurelakton* läfst sich aber nur über das Phenylhydrazid in Krystallen erhalten. Gleiche Teile Mannonsäurelakton, HCl und Formaldehydlsg. geben bei längerem Stehen über H_2SO_4 und Kalk *Monomethylenmannonsäurelakton*, Krystalle aus Aceton, F. 206°, $[\alpha]_D$ = +91°.

Monomethylen-l-mannonsäurelakton, $C_6H_8(CH_2)O_6$. Die der d-Mannonsäure entgegengesetzt konfigurierte („antiloge"), aus Arabinose und HCN dargestellte l-Mannons. giebt ein bei 215° schm. Phenylhydrazid, aus dem *l-Mannonsäurelakton* (*Arabinosecarbonsäurelakton*), F. 147—149°, krystallisiert zu erhalten ist. Die daraus gewonnene Monomethylenverb., F. 205—207°, $[\alpha]_D$ = —88°, ist das Antilogon der d-Verbindung.

Zu einem *isomeren Methylenlakton*, F. 235°, $[\alpha]_D$ = —53,3°, gelangt man, wenn an Stelle des l-Mannonsäurelaktons das als Zwischenprod. aus Arabinose und HCN gewonnene gummiartige Bariumsalz mit Formaldehyd u. konz. HCl im Wasserbade erwärmt und dann sich selbst überlassen wird.

Dimethylenxylonsäure, $C_5H_6(CH_2)_2O_6$. Aus dem Doppelsalz $(C_5H_9O_6)_2Cd$ + $CdBr_2$ + $2H_2O$, resp. xylonsaurem Zink, $(C_5H_9O_6)_2Zn$ + $3H_2O$, läfst sich durch Zerlegen mit H_2S das noch unbekannte *Xylonsäurelakton*, $C_5H_8O_5$, Krystalle aus Aceton, F. 90—92°, $[\alpha]_D$ = +74,4°, darstellen; mit Phenylhydrazin liefert das Doppelsalz dagegen nicht das Phenylhydrazid der Xylonsäure. Das aus Xylose durch Einw.

von Brom bei Ggw. von $CaCO_3$ bereitete Calciumsalz der Xylons. giebt, vorsichtig mit Formaldehyd und konz. HCl erwärmt, schon nach einigen Tagen mkr. Nadeln der *Dimethylenxylonsäure*, $C_5H_6(CH_2)_2O_6 + {}^1/_2 H_2O$ (aus W.), F. 209—212°, $[\alpha]_D = +39.2°$. Zinksalz, $(C_7H_9O_6)_2Zn + 3{}^1/_2 H_2O$. Calciumsalz, $(C_7H_9O_6)_2Ca + 4H_2O$ (?).

Die Alkalisalze zersetzen sich leicht unter Gelbfärbung. Phenylhydrazinsalz, $C_7H_{10}O_6 \cdot C_6H_5N_2H_3$, weiſse, luftbeständige Krystalle (aus verd. A.), zersetzen sich in gelinder Wärme.

Arabonsäure. Aus arabonsaurem Calcium und Oxals. erhält man kein *Arabonsäurelakton*, es läſst sich aber durch Zerlegen des Kadmiumsalzes mittels H_2S und Eindunsten des Filtrates darstellen, F. 95—96°.

Mit Ausnahme eines einzigen Males, als geringe Mengen einer bei 115—120° schm. Verbindung, deren Zus. die einer Methylenarabons. war, entstanden, ist es den Vff. nicht geglückt, aus arabonsaurem Calcium in der üblichen Weise eine Methylenverb. zu erhalten; die Arabons. scheint also sehr wenig Neigung zu besitzen, krystallisierte Methylenderivate zu liefern.

Ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften der bisher dargestellten Methylenverbb. der mehrwertigen SS. der Zuckergruppe mit denen ihrer Muttersubstanzen ergiebt, daſs die FF. der Methylenderivate um etwa 30—50° für jedes eingetretene CH_2 höher liegen, als diejenigen der Ausgangssubstanzen; die Löslichkeit der Methylenderivate in k. W. ist stets geringer, ihre spez. Drehung aber meist gröſser als die der Muttersubstanzen.

An diese Ausführungen knüpft **B. Tollens** theoretische Schlüsse über die Art und die Stellen des Eintritts von Methylen in die mehrwertigen AA. und SS. der Zuckergruppe an. Er erweitert die schon früher von ihm geäuſserte Ansicht, daſs die Konfiguration Einfluſs habe auf die Fähigkeit der betr. Verbb., Methylen aufzunehmen, dahin, daſs nach einer Seite oder parallel gelagerte CHOH-Gruppen $= \begin{array}{c}CHOH\\ |\\ CHOH\end{array}$, in denen H u. OH gleich gerichtet sind, keine Neigung haben, Methylen aufzunehmen, wohingegen die Gruppe $\begin{array}{c}HOCH\\ |\\ HCOH\end{array}$ mit entgegengesetzt gerichtetem OH dazu geeignet ist. Die Gruppe $\begin{array}{c}CH_2OH\\ |\\ HOCH\end{array}$ bietet keine Schwierigkeiten, da das CH_2OH sich nach Erfordernis drehen kann, um entgegengesetzte Stellung der Hydroxyle zu schaffen.

Das Verhalten der SS., z. B. der Mannonss., die nur Monomethylenderivate der Laktone liefern, und der Rhamnohexonsäure, die kein Methylen aufnimmt, läſst sich einerseits durch die Abneigung der SS., an einem dem COOH benachbarten C-Atom Methylen aufzunehmen, andererseits aber dadurch erklären, daſs nicht die SS. selbst es sind, welche CH_2 aufnehmen, sondern deren Laktone; bei der Laktonisierung wird Hydroxyl verbraucht, das dann nicht mehr zur Aufnahme von CH_2 disponibel ist. Wie das Beispiel der Dimethylengalakton- und -xylonsäure zeigt, ist augenscheinlich die Abneigung des COOH gegen die Nähe des Eintritts von Methylen nicht so groſs, wie diejenige der Carboxyl-Laktongruppe, so daſs sie durch energische Behandlung mit Formaldehyd und HCl überwunden werden kann, wenn die Neigung der SS. zur Laktonbildung nicht zu bedeutend ist. (LIEBIG's Ann. **310**. 164—89. 17/1. Göttingen. Agrikulturchem. Lab. d. Univ.) HELLE.

A. Hantzsch und **O. Silberrad**, *Über die Polymerisationsprodukte aus Diazoessigester.* Bei Verss., die Isomerie der von CURTIUS entdeckten Körper von der angeblichen Molekulargröſse $(CH_2N_2)_3$ aufzuklären, fanden Vff., daſs diese Körper und auch ihre Stammsubstanz, die CURTIUS'sche sogen. „*Triazoessigsäure*“, $C_3H_3N_6$

$(COOH)_2$, durchweg dimolekulare Verbb. sind. Die von CURTIUS und LANG aus der sogen. Triazoessigs. erhaltene angebliche „Dicarbons." erwies sich als „Tetracarbons.", entstanden aus dimolekularer Diazoessigs. nach folgender Gleichung:

$$3\,C_2H_2N_4(COOH)_2 = C_6H_8N_{12}(COOH)_4 + 2\,CO_2.$$

Bei dieser Rk. entsteht gleichzeitig unter der Einw. von Kali eine der ursprünglichen isomere *Bisdiazoessigsäure*, $C_2H_2N_4(COOH)_2$. Diesen zwei isomeren SS. entsprechen offenbar die zwei schon von CURTIUS entdeckten und als Triazoacetamid und Pseudodiazoacetamid bezeichneten Polymeren des einfachen Diazoacetamids, die anscheinend auch dimolekular sind.

Konstitution der dimolekularen Kondensationsprodukte aus Diazoessigester. Das von CURTIUS aus sogen. Triazoessigs. erhaltene *Trimethintriazimid*, F. 78°, ist eine schwache Base, bildet gut charakterisierte, sauer reagierende Salze vom Typus $C_2H_4N_4 \cdot HX$ u. $C_2H_4N_4 \cdot 2HX$, ein Acetylderivat, mit HNO_2 eine allerdings sehr unbeständige Nitrosoverb. Benzoylchlorid spaltet sie in Ameisens. und s. Dibenzoylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, Zink und Essigs. reduziert zu Methylhydrazin. Ferner haben Vff. unabhängig von RUHEMANN u. STAPLETON (Proceedings Chem. Soc. **15**. 191; C. **99**. II. 1117) diese Base ziemlich glatt durch Kondensation von 2 Mol. Formylhydrazin, $CHO \cdot NH \cdot NH_2$, erhalten. Nach alledem kommt, unter Berücksichtigung der Konstitution I. des ursprünglichen Diazomethans, dem sogen. Trimethintriazimid die Formel II. eines *Dihydrotetrazins* und seinem

I. $CH_2{<}\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}$ — Diazomethan

II. $CH{<}\begin{matrix}NH \cdot N\\ N \cdot NH\end{matrix}{>}CH$ — (Isobisdiazomethan) oder N-Dihydrotetrazin

III. $CH_2{<}\begin{matrix}N : N\\ N : N\end{matrix}{>}CH_2$ — Bisdiazomethan (oder C-Dihydrotetrazin)

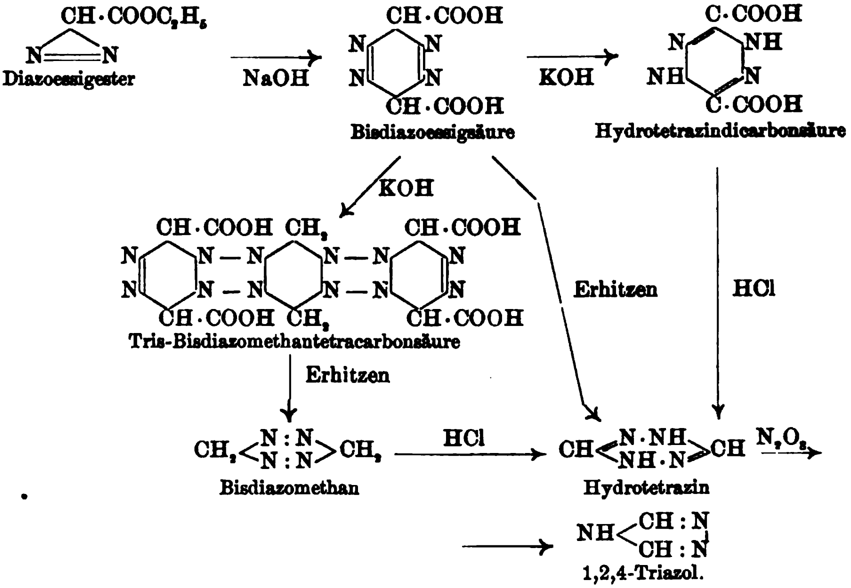
ebenfalls von CURTIUS beschriebenen indifferenten Isomeren, F. 145°, die Formel III. eines *Bisdiazomethans* zu. Letzteres zeigt die Reaktionslosigkeit des monomolekularen echten Diazomethans, geht aber durch Einw. von SS. langsam in das stabile isomere Hydrotetrazin über, eine Umwandlung, ganz analog dem von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 795; C. **96**. I. 1064) beobachteten Übergang von Äthanazobenzol in Äthylidenphenylhydrazin. Die beiden isomeren SS. $C_2H_2N_4(COOH)_2$, Dicarbonss. der zwei Verbb. $C_2H_4N_4$, entsprechen den Formeln IV. und V.

IV. $HOOC \cdot CH{<}\begin{matrix}N : N\\ N : N\end{matrix}{>}CH \cdot COOH$ — Bisdiazoessigsäure (oder C-Dihydrotetrazindicarbonsäure)

V. $HOOC \cdot C{<}\begin{matrix}N \cdot NH\\ NH \cdot N\end{matrix}{>}COOH$ — N-Dihydrotetrazindicarbonsäure

Wenn auch die CURTIUS'sche Triazoessigs. sich nicht direkt in das Bisbiazomethan wegen der Unbeständigkeit dieses Körpers verwandeln läfst, kommt ihr doch die Konstitution einer Bisdiazoessigs. zu, einmal, weil sie als primäres direktes Kondensationsprod. des Diazoessigesters auch in ihrer Konstitution diesem nahe stehen wird, zweitens, weil sie, wie das Bisdiazomethan, das labile Isomere ist. Vf. weist darauf hin, dafs die aus dem Diazoessigester als Hydrat $C_2H_4N_4(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ erhaltene Bisdiazoessigs. nur durch Kochen mit absolutem A. entwässert werden kann, wie andererseits die wasserfreie S. nicht direkt in ihr Hydrat verwandelt werden kann, aus den Salzen dagegen immer nur das Hydrat erhalten wird. Während die Bisdiazoessigs. beim Erwärmen mit HCl in Oxals. u. Hydrazin zerfällt, liefert die weit beständigere isomere Hydrotetrazindicarbons. unter denselben Bedingungen Hydrotetrazin und Kohlendioxyd. — Die Stabilitäts- und Isomerieverhältnisse haben sich also bei den dimolekularen Verbb. gerade umgekehrt, im Vergleich zu den mono-

molekularen Körpern CH_2N_2. — Der *Tetracarbonsäure*, $C_6H_8N_{12}(COOH)_4$ kommt höchst wahrscheinlich die Konstitution einer *Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure* (s. u.) zu, da sie beim Erhitzen quantitativ in Bisdiazomethan übergeht. — *Hydrotetrazin* giebt bei der Oxydation *1,2,4-Triazol*, das identisch, aber wohl tautomer mit dem von FREUND u. MEINEKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2485; C. **97**. I. 57) aus Formylthiosemicarbazid erhaltenen Triazol ist:



Experimenteller Teil. Darst. von salzsaurem Aminoessigester. 10 kg Monochloressigs., in 5 l W. aufgel., werden unter starkem Schütteln in 120 l 24%ig. HNO_3, D^{15}. 0,913, einfließen gelassen und diese Lsg. nach 24-stündigem Stehen rasch bis zum Aufhören der NH_3-Entw. verdampft. Hierauf werden 20 l konz. HCl, D. 1,19, hinzugegeben, bis zur Gelbfärbung eingedampft und während des Abkühlens fortwährend umgerührt. Die abgeschiedenen weißen Körnchen werden 12 Stdn. in einem doppelwandigen, kupfernen Thermostaten, dessen Zwischenraum mit einer bei 115° sd. Chlorcalciumlsg. ausgefüllt ist, getrocknet, h. gepulvert und nochmals 6 Stdn. bei 115° getrocknet. Die so erhaltene Mischung von Glykokollchlorhydrat und Chlorammonium wird auf dem Wasserbade mit 40 l absolutem A. durch einen starken Strom trockenen HCl-Gases esterifiziert und die sd. alkoh. Lsg. schnell abfiltriert. Das sich abscheidende Glykokollesterchlorhydrat, Ausbeute 70%, wird von der anhaftenden HCl noch durch mehrtägiges Trocknen im Thermostaten bei 100° befreit. — Das nach CURTIUS u. LANG (J. pr. Chem. [2] **38**. 532; C. **89**. I. 215) dargestellte natronhaltige Salz der Bisdiazoessigs. wird zu seiner Befreiung von Carbonat mit A. gewaschen, abgesaugt, mit W. zu einem Brei angerührt, abgesaugt, mit W. nochmals zu einer Paste verarbeitet, bei 0° langsam mit 800 ccm eiskalter H_2SO_4, D. 1,12, versetzt, 6 Stdn. stehen gelassen und abgesaugt. — Zu den Molekulargewichtsbestimmungen wurde der *Bisdiazoessigester*, $C_2H_2N_4(COOC_2H_5)_2$, verwandt, der in besserer Ausbeute als nach CURTIUS und LANG durch Einw. von 90% der berechneten Menge C_2H_5J in 10%ig. Bzl.-Lsg. auf frischgefälltes, mit A., Ä. u. Bzl. ausgewaschenes, aber nicht getrocknetes bisdiazoessigsaures Silber erhalten wurde. Aus Ä. rubinrote, monosymmetrische Prismen, die erst bei 113,5° schm. und

sowohl nach der kryoskopischen Methode (in Bzl.-Lsg.) wie nach der ebullioskopischen Methode (in A.-Lsg.) dimolekular sich erwiesen. — Bisdiazoessigsaures Silber, hellgelbe, pulverige M., wird beim Übergiefsen mit konz. HNO_3 da, wo es mit der S. direkt in Verb. kommt, tief purpurrot, wo es aber nur von Dämpfen getroffen wird, dunkelblau. Mit überschüssiger HNO_3 färbt es sich hellrot und wird durch Auswaschen mit W. dunkelgrün. Der pulverige, silberhaltige Rückstand explodiert heftig beim Erhitzen, löst sich in h. konz. HNO_3 unter Entw. von Stickoxyd, worauf sich beim Erkalten farblose, silberfreie, nicht näher untersuchte Krystalle abscheiden. — Das beim langsamen Erkalten einer nicht vorher gekühlten wss. Lsg. auskrystallisierende *Hydrat der Bisdiazoessigsäure* der Formel $C_2H_2N_4(COOH)_2 + H_2O$, das nicht ganz rein erhalten werden konnte, scheint noch geringe Mengen des wasserreicheren *Hydrates* $C_2H_2N_4(COOH)_2 + 2H_2O$ zu enthalten, das hauptsächlich bei niederer Temperatur entsteht. Beim Erhitzen auf 100° zerfällt dieses Hydrat zwar äufserst langsam, aber vollständig in CO_2 und Hydrotetrazin. Ganz ebenso verhält sich beim Erhitzen auf 100° die *wasserfreie Bisdiazoessigsäure*, $C_2H_2N_4(COOH)_2$, blafsgelbes, in Solvenzien unl. Pulver, F. 180°, die aus der wasserhaltigen S. durch Kochen mit absolutem A. bis zum Aufhören der CO_2-Entw. unter B. von Hydrotetrazin erhalten wurde. — *Hydrotetrazincarbonsäure*, $C_2H_2N_4(COOH)_2$. B. a) Aus der isomeren Bisdiazoessigs. durch KOH. — b) Aus dem Diazoessigester neben der Tris-Bisdiazomethantetracarbons. in Form ihres Kaliumsalzes. Durch vorsichtiges Sättigen der wss. Lsg. dieses Salzes mit verd. H_2SO_4 erhält man die freie S. in langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln, F. 287° unter Zers., swl. in W., fast unl. in anderen Solvenzien. Liefert beim Kochen mit HCl Hydrotetrazin. Kaliumsalz, $C_2H_2N_4(COOK)_2$. Aus verd. wss. Lsg. kurze, dicke, farblose Prismen, aus konz. Lsg. kurze, farblose Nadeln. Silbersalz, $C_2H_2N_4(COOAg)_2$. B. In Form eines weifsen, gelatineartigen Nd. beim Versetzen einer neutralen Lsg. des Kalisalzes mit $AgNO_3$. L. in NH_3, unl. in Eg., in HNO_3 ohne Färbung löslich.

Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure, $C_6H_8N_{12}(COOH)_4$. B. Zu einer Lsg. von 160 Tln. Ätzkali in 120 Tln. W. werden 100 Tle. Diazoessigester gefügt, die erhaltene breiige M. in 57 Tle. W. eingetragen, durchgeschüttelt und auf dem Wasserbade zur Vertreibung des entstandenen A. erhitzt, mit A. gewaschen u. der öligen Fällung $^1/_4$ ihres Volums u. gerade so viel W. hinzugefügt, dafs die beiden Fll. sich mischen. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich dann hydrotetrazindicarbonsaures Kalium neben unverändertem bisdiazoessigsaurem Kalium ab, während die Mutterlauge das Kaliumsalz der Tris-Bisdiazomethantetracarbons. enthält. Beim Versetzen desselben in wss. Lsg. mit verd. H_2SO_4 bei 0° erhält man die freie S. Aus W. lange, farblose, haarartige Nadeln, F. 183° unter B. von Bisdiazomethan, kl. in k. W., A. u. Ä., swl. in h. W. und Eg., sll. in Alkalien. Silbersalz, $C_{30}H_{24}N_{40}O_{16}Ag_{16} = 6C_2H_2N_4(COOAg)_2 \cdot (3C_2H_4N_4 \cdot 4AgNO_3)$, von einer Zus., analog der des Silbernitratdoppelsalzes des Bisdiazomethans, $3C_2H_4N_4 \cdot 4AgNO_3$. B. Zu einer Lsg. der Tris-Bisdiazomethantetracarbons. in NaOH wird verd. HNO_3 bis zur Entstehung eines bleibenden Nd. hinzugefügt und die filtrierte Lsg. mit überschüssigem $AgNO_3$ versetzt. Rein weifses, lichtbeständiges Pulver, ll. in NH_3 und HNO_3. Giebt mit H_2SO_4 und $FeSO_4$ die bekannte HNO_3-Rk. Mit Äthyljodid liefert dieses Silbersalz sehr geringe Mengen eines farblosen Pulvers, unl. in Ä. und W. Aus A. krystallisiert es in glänzenden Blättchen neutraler Rk., F. 232°, von der Zus. eines *polymeren Bisdiazoessigesters* (?), $[C_2H_2N_4(COOC_2H_5)_2]_x$ (?).

Bisdiazomethan = *C-Dihydrotetrazin*, $C_2H_4N_4$. B. Beim Schmelzen der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure. Zur Reinigung wird das Rohprod., in absolutem A. gel., mit einem gleichen Volum absol. Ä. versetzt und verdunstet. Das Bisdiazomethan, F. 149°, sublimiert beim vorsichtigen Erhitzen in langen, farblosen Nadeln, F. 154°, ist indifferent, wenigstens in der Kälte, gegen Stickoxyde u. Säurechloride,

während es durch alkoh. HCl zu Dihydrotetrazin isomerisiert wird. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen erwiesen seine dimolekulare Natur. — *s-N-Dihydrotetrazin (Iso-Bisdiazomethan)*, $C_2H_4N_4$. B. In Form seines Chlorhydrats a) beim wochenlangen Stehen seines Isomeren, des Bisdiazomethans, in alkoh. Lsg. mit alkoh. HCl, b) beim Erhitzen der Hydrotetrazindicarbonsäure. — Darst.: Ein Gemisch von 1 Tl. trockener, roher Bisdiazoessigs. mit etwa 25 Tln. vollkommen absol. A. wird auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abfiltrieren u. Abdestillieren des A. erstarrt das Hydrotetrazin bald zu einer krystallinischen M., die durch Umkrystallisieren aus A. + Lg. oder A. + Ä. in stark lichtbrechenden, prismatischen, sehr zerfliefslichen Nadeln erhalten wird. Bei Ggw. einer kleinen Menge unverändert bleibenden Zimmtsäureäthylesters, der leicht wieder entfernt werden kann, verläuft die Rk. schneller und glatter. — Zur Molekulargewichtsbestimmung bereiteten sich Vff. eine wss. Hydrotetrazinlsg. von bekanntem Gehalt in der Weise, dafs sie eine gewogene Menge des Hydrotetrazinchlorhydrats zu einer Suspension einer bekannten Gewichtsmenge frisch gefällten Silberoxyds in einer bekannten Menge W. hinzufügten u. den E. der Lsg. bestimmten. — Salze des Hydrotetrazins. Chlorhydrat, $C_2H_4N_4 \cdot HCl$. B. Beim Eindampfen einer absolut alkoh. Lsg. von Hydrotetrazin mit überschüssiger alkoh. HCl auf dem Wasserbade. Aus h. absol. A. farblose, naphtalinähnliche, glänzende Blättchen oder flache, hexagonale Prismen, F. 151°, sll. in W., l. in absolutem A., unl. in anderen Solvenzien. [Vgl. auch Pellizzari (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. I. 327; C. **99**. I. 1240) u. Ruhemann (l. c.).] Mit Platinchlorid liefert das Chlorhydrat wie auch die freie Base ein kanariengelbes, swl., krystallinisches Pulver der Zus. $(C_2H_4N_4)_2 \cdot PtCl_4$. — Hydrobromid, $C_2H_4N_4 \cdot HBr$. B. Aus der alkoh. Lsg. der Base auf Zusatz etwas überschüssiger konz. wss. HBr. Aus absolutem A. farblose, glänzende Blättchen oder Nadeln, F. 136° unter geringer Zers., sll. in W., zl. in absolutem A. — Hydrojodid, $C_2H_4N_4 \cdot HJ$. Aus A. lange, glänzende Nadeln, F. 134—135° unter Entw. von Jod u. B. von Jodammonium. — *Hydrotetrazinoxalat*, $C_2H_4N_4 \cdot H_2C_2O_4$. B. Beim Vermischen alkoh. Lsgg. der Base und von Oxalsäure. Mkr. kleine Nadeln, F. 164° unter CO_2-Entw., ll. in W., wl. in A. — *Monoacetylhydrotetrazin*, $C_4H_6N_4O$. B. Bei etwa dreistündigem Kochen von 1 Tl. Hydrotetrazin mit etwa 20 Tln. Acetylchlorid bis zur völligen Lösung. Dicker, fast farbloser Sirup, sll. in W. und A., unl. in Ä., Lg. und Chlf., der beim wochenlangen Stehen Krystalle absetzte. Liefert mit Stickstofftrioxyd Triazolnitrat. — Reduktion des Hydrotetrazins. Sn und HCl führt nur zu Ammoniumsalzen, Natriumamalgam wirkt überhaupt nicht ein, Zink u. Essigsäure dagegen reduziert zu *Methylhydrazin*, das in Form seines *Sulfates*, $CH_6N_2 \cdot H_2SO_4$, F. 139°, charakterisiert wurde.

Überführung von Hydrotetrazin in s. Dibenzoylhydrazin. $C_2H_4N_4 + 4C_6H_5COCl + 4NaOH = 2C_6H_5CONH \cdot NH \cdot COC_6H_5 + 2CH_2O_2 + 4NaCl$. Ein Gemisch von 1 Tl. Hydrotetrazin und 7 Tln. C_6H_5COCl wurde mit einer Lsg. von 12 Tln. NaOH in 20 Tln. W. 6 Stdn. lang geschüttelt, nochmals mit einer Lsg. von 2 Tln. NaOH in 4 Tln. W. zur Entfernung der Benzoës. durchgeschüttelt, filtriert und mit w. W. und Ä. gewaschen. Aus A. krystallisierte *Dibenzoylhydrazin*, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, in farblosen, seidenartigen Nadeln, F. 238° [Curtius (J. pr. Chem. [2] **52**. 210; C. **95**. II. 820); 233°; Borissow (Ztschr. physiol. Ch. **19**. 505; C. **94**. II. 250); 237°].

Synthese des Dihydrotetrazins aus Formylhydrazin. Dieselbe verläuft gemäfs der Gleichung:

$$2CHO \cdot NH \cdot NH_2 = C_2H_4N_4 + 2H_2O$$

beim langsamen Erhitzen von reinem krystallisierten Formylhydrazin zunächst auf 150° und dann allmählich auf 200°.

1,2,4-Triazolnitrat, $C_2H_3N_3$, HNO_3, aus Hydrotetrazin. In eine abgekühlte

Lsg. von 1 Tl. Hydrotetrazin in 20 Tln. W. wird unter Eiskühlung N_2O_3 eingeleitet. Nach einigem Stehen krystallisiert man den eingedampften Rückstand aus möglichst wenig h. absoluten A. um. Kurze Nadeln, F. 138°, sll. in W. mit stark saurer Rk., wl. in k. A., swl. in absolutem A., Chlf. und Essigester, die beim vorsichtigen Erhitzen fast unzers. sublimieren. Bei 200° zers. sich das Triazolnitrat unter Entw. von N und CO_2, bei höherer Temperatur unter Entw. von Stickoxyden. Beim Erhitzen am Röhrchen liefs sich B. von Cyan nachweisen. Von konz. H_2SO_4 wird Triazolnitrat farblos gel. — Doppelverbb. des Triazolnitrats. Triazolnitratsilbernitrat, $3C_2H_3N_3 \cdot HNO_3 \cdot 4AgNO_3$. B. Beim Vermischen der Lsgg. beider Komponenten. Schwerer weifser lichtbeständiger krystallinischer Nd., swl. in W., ll. in HNO_3 u. NH_3, wl. in Essigsäure, Triazolnitratquecksilberchlorid, $C_2H_3N_3.HNO_3.2HgCl_2$. Aus etwa 60° w. W. grofse glänzende durchsichtige Krystalle, ll. in HCl. Triazolnatriumnitrat, $C_2H_3N_3 \cdot NaNO_3$. B. Man fügt eine berechnete Menge Natriumäthylat zu einer alkoh. Lsg. des Nitrats und dampft ein. Kurze farblose Nadeln, sll. in absolutem A. Triazolsilbernitrat, $C_2H_3N_3 \cdot AgNO_3$ oder $C_2H_2AgN_3 \cdot HNO_3$. Aus dem entsprechenden Natriumsalz durch Fällen mit $AgNO_3$. Schweres krystallinisches weifses Pulver. Triazolkupfernitrat, $C_2H_2(CuNO_3)N_3$. B. Aus einer Lsg. des Triazolnatriumnitrats mittels Kupfernitrat. Türkisblauer Nd. — Triazolchlorhydrat, $C_2H_3N_3 \cdot HCl$. B. Aus dem Triazolnitrat durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssiger konz. HCl auf 150° in nicht sehr glatter Rk. Darst. Zu einer k. Lsg. von 2 g Triazolnitrat in 250 ccm absolutem A. wird überschüssiges Natriumamalgam gegeben, die Mischung nach 12-stündigem Stehen zur Verjagung des NH_3 auf dem Wasserbade erhitzt, mit alkoh. HCl versetzt, das Filtrat eingedampft, mit absolutem A. ausgezogen und im Vakuum zur Krystallisation gebracht. Glitzernde, farblose rhombische Tafeln, F. 168—169°, etwas hygroskopisch, in W. und A. leichter l. als das Nitrat. Durch Behandlung einer ziemlich konz. Lsg. dieses Chlorhydrats mit überschüssigem, feuchtem Silberoxyd bis zum fast völligen Verschwinden der HCl-Rk. erhält man das freie *Triazol*, 1, 2, 4-$C_2H_3N_3$, lange, farblose Nadeln von neutraler Rk., die bei 120° unzers. schm. Triazolkupfer, $(C_2H_2N_3)_2Cu$, blauer Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 58—89. 22/1. [29/12. 1899.].) Roth.

M. Groneberg, *Über Benzylidenderivate des Triaminodiphenylamins.* Das *2,4,4'-Triaminodiphenylamin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2)_2$, entsteht durch Reduktion des aus p-Phenylendiamin und 2,4-Dinitrobrombenzol nach Nietzki und Ernst (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1852; C. **90**. II. 309) erhältlichen Aminodinitrodiphenylamins mit $SnCl_2$ + HCl. — Schüttelt man die salzsaure Lsg. des Triaminodiphenylamins mit Benzaldehyd (1 : 3 Mol.-Gewicht), so bildet sich die *Tribenzylidenverbindung*, $C_{33}H_{26}N_4$; gelbe Flocken aus Ä. + PAe.; unl. in W., PAe., sonst ll.; geht durch Erwärmen mit Salzsäure in eine Base $C_{45}H_{40}N_8$ über, die ein *Sesquibenzylidentriaminodiphenylamin*, $C_6H_5 \cdot CH[NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot N : CH \cdot C_6H_5]_2$, sein dürfte. Flocken, F. 122—124°; ll. in A.; wl. in Ä.; unl. in W.; die Salze sind ll. u. neigen zum Verschmieren. Das Oxalat, $C_{45}H_{40}N_8 \cdot 2C_2H_2O_4$, wird aus A. durch Ä. als voluminöses, hellgrünes Pulver gefällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 215—17. 22/1. [Dezember 1899.] Bremen.) Stelzner.

Julius Stieglitz und **E. E. Slosson**, *Bemerkung über Stickstoffhalogenverbindungen.* Chattaway u. Orton haben in ihrer Arbeit über substituierte Stickstoffchloride (J. Chem. Soc. London **75**. 1046; C. **99**. II. 191) eine Reihe von Veröffentlichungen übersehen. In einer derselben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3265): „Über die Einw. von unterbromiger und unterchloriger S. auf Säureanilide“ wird die Darst. und Eigenschaften der Acylphenylstickstoffchloride und -bromide besprochen u. auch einige der von Chattaway u. Orton angegebenen Verbb. schon beschrieben. Um weitere Konflikte zu vermeiden, teilen die Vff. mit, dafs sie hauptsächlich die „Beck-

MANN'sche Umlagerung" an Acylstickstoffhaloïden u. analogen Körpern zu studieren gedenken.

Es werden dann weitere Resultate über das Verhalten der Acylphenylstickstoffhaloïde mitgeteilt, und zwar besonders gegen Alkalien, Kaliumcyanid u. Zinkäthyl. Alle die Reagenzien bilden Acylanilide zurück. Dann wird die Darst. von Acylalkylstickstoffchloriden, sowie Repräsentanten dieser Reihe beschrieben. *Äthylbenzoylstickstoffchlorid*, $C_2H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$. F. 53,5°. *Methylbenzoylstickstoffchlorid*. Öl. Geben mit Alkalien, Kaliumcyanid und Zinkäthyl die Acylalkylamide zurück. Folgende Chlor- (oder Brom-) -imidosäureester, RC(: NCl)OC_2H_5, werden beschrieben: *Chlorimidoäthyl-m-nitrobenzoat*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NCl)OC_2H_5$. F. 61°. *Bromimidoäthyl-m-nitrobenzoat*. F. 71°. *Chlorimido-β-naphtoësäureäthylester*. F. 68°. *Bromimido-β-naphtoësäureäthylester*. F. 77°. Diese Ester sind aufserordentlich beständige Stickstoffhaloïde. Einige sieden im Vakuum über 100° unzers. Der Chlorimidonitrobenzoësäureester wird beim Sieden mit alkoh. Ammoniak nicht zersetzt. Stereoisomere, wie sie bei den analogen Benzoësäurehydroximidoäthern vorkommen, konnten nicht beobachtet werden. Beim Behandeln mit Zinkäthyl entstehen Äthylaminderivate. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 1. 24/1.) POSNER.

A. Michaelis und **P. Schindler**, *Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Dimethylanilin und Diäthylanilin* (s. MICHAELIS und GODCHAUX, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 553; C. **90**. I. 676). Sehr stark verd. Petrolätherlsgg. von Thionylchlorid und Dimethylanilin geben in der Kälte Krystalle einer leicht durch W. zers. Verb. $2C_6H_5N(CH_3)_2 + SOCl_2$. Durch Eiswasser entsteht daraus hauptsächlich Dimethylanilinsulfinsäure, $HSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (neben salzsaurem Dimethylanilin), und ein in W. unl., gelbes, amorphes Pulver von der gleichen Zus.; W. von gewöhnlicher Temperatur liefert dagegen hauptsächlich Thiodimethylanilin neben Dimethylanilinsulfonsäure. Die Konstitution der entstandenen Verb. kann durch die Formeln:

$$Cl \cdot SO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot HCl, \text{ resp. } {}^{OH}_{Cl}{>}S{<}^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}, HCl$$

ausgedrückt werden.

I. Thionylchlorid und Dimethylanilin. Eine stark abgekühlte Lsg. von 60 g (3 Mol.) Dimethylanilin in 1 kg wasserfreiem PAe. wird tropfenweise mit einer Lsg. von 20 g (1 Mol.) Thionylchlorid in 200 g PAe. versetzt; der anfangs gelbe Nd. wird dunkelrot und krystallinisch. Die *Verbindung* schm. bei 100° (Zers.), ist unl. in PAe., Ä. und Bzl. und wird durch W. und A. leicht zers. Die mit Eiswasser erhaltene, nach SO_2 riechende, wss. Lsg. enthält hauptsächlich *Dimethylanilinsulfinsäure* — Kaliumsalz, $KSO_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, grofse, rhombische Tafeln (aus W.), an der Luft verwitternd — neben wenig Thiodimethylanilin, salzsaurem Dimethylanilin und Dimethylanilinsulfonsäure. Das bei der Zers. gleichzeitig entstehende, in W. unl., gelbe Reaktionsprod., dessen Menge mit der Temperatur des Zersetzungswassers steigt, während die Ausbeute an Dimethylanilinsulfinsäure zurückgeht (bei +20° entstehen nur Spuren von Sulfinsäure, dagegen grofse Mengen Sulfonsäure und durch Alkali abscheidbares Thiodimethylanilin), F. 126° (Zers.), verliert allmählich SO_2 und wird heller; kochendes W. zers. es zu SO_2, Dimethylanilin u. Thionyldimethylanilin, während kochendes Alkali unter Abscheidung von Dimethylanilin Dimethylanilinsulfinsäure und schwefligsaures Alkali liefert.

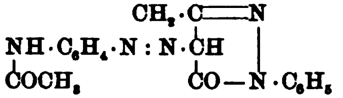
Dimethylamidophenyläthylsulfon, $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$. B. beim Kochen äquivalenter Mengen dimethylanilinsulfinsauren Natriums und Bromäthyl in alkoh. Lsg.; glänzende, farblose Blättchen (aus h. W.), F. 116°. Ist gegen verseifende Mittel beständig. Chlorhydrat, farblose, durch W. leicht zers. Krystalle, F. 139—140°. — *Dimethylamidophenylmethylsulfon*, $CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$. Farblose Nadeln (aus h. W.), F. 166—167°. — *Thionyldimethylanilin*, $SO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Dimethylanilin-

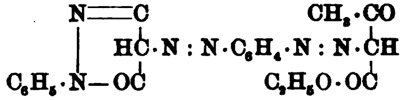
sulfinsäure wird durch stärkere SS. in SO_2 und Thionyldimethylanilin zerlegt; beim Erwärmen einer mit wss. SO_2 versetzten Lsg. von dimethylanilinsulfinsaurem Alkali scheidet sich die Verb. in glänzenden, farblosen Krystallen aus, F. 151—152°, sll. in Chlf. und h. A., wl. in Ä., unl. in PAe. Wird beim Kochen mit verd. HCl quantitativ in SO_2 und Dimethylanilin gespalten und durch Na und A. zu Thiodimethylanilin, F. 126°, reduziert. Chlorhydrat, $SO[C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot HCl]_2$. Feine Nadeln, F. 174°; giebt in neutraler, resp. stark salzsaurer Lsg. mit Platinchlorid die Verbb. $SO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot H_2PtCl_6 + 8H_2O$ und $+ 2H_2O$. Pikrate. $SO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Bräunliche, unscheinbare Warzen (aus k. A.), F. 119°; $SO[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$. Gelbe Nadeln (aus h. A.), F. 155—156°.

II. Thionylchlorid und Däthylanilin. Ein der Methylverb. entsprechendes Derivat des Diäthylanilins, $2C_6H_5N(C_2H_5)_2 + SOCl_2$, wird erhalten, wenn eine Lsg. von 6 g (2 Mol.) Diäthylanilin in 35 ccm Bzl. unter Umschwenken mit 1,2 g (1 Mol.) Thionylchlorid in 15 ccm Bzl. versetzt wird. Die entstehende rote Krystallmasse wird durch Eiswasser in *Diäthylanilinsulfinsäure*, salzsaures Diäthylanilin und Thiodiäthylanilin zerlegt; ein unl., gelbes Reaktionsprod., wie bei der Methylverb., bildet sich dabei nicht. Diäthylanilinsulfinsaures Natrium, $NaSO_2 \cdot C_6H_4N(C_2H_5)_2$, farblose, glänzende Krystalle (aus A.); Kaliumsalz, $KSO_2 \cdot C_6H_4N(C_2H_5)_2$, farblose Krystalle. — *Thionyldiäthylanilin*, $SO[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$. B. analog derjenigen des Thionyldimethylanilins. Glänzende, farblose Kryställchen, F. 128—129°, sll. in h. A. u. Chlf. Giebt in salzsaurer Lsg. mit Platinchlorid die Verbb. $SO[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2 \cdot H_2PtCl_6$ mit $8H_2O$, resp. $2H_2O$. (LIEBIG's Ann. **310**. 137—55. 17/1. [18/10. 1899.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

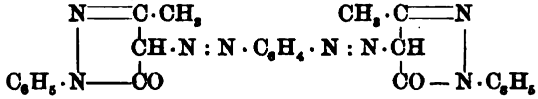
Karl Bülow, *Beitrag zur Kenntnis fettaromatischer Azo- und Diazokombinationen des Paraphenylendiamins. Fettaromatische Disazoverbindungen* sind bisher nur zwei bekannt; nämlich die Kuppelungsprodd. des Acetessigesters mit Tetrazoniumdiphenyl [von WEDEKIND (LIEBIG's Ann. **295**. 233; C. **98**. II. 1207) als Dihydrazon aufgefafst] und mit der Tetrazoverb. der o-Diaminodiphensäure (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2579; C. **97**. I. 1050). — Der Vf. zeigt nun, wie man durch Kombination von disazotiertem Monoacet-p-phenylendiamin mit Methylenverbb. vom Typus des Acetessigesters zu einer grofsen Zahl fettaromatischer Azoverbb. gelangen kann, aus welchen dann nach Abspaltung der Acetylgruppe und Diazotierung der frei gewordenen Amidogruppe, durch erneutes Zusammenlegen mit geeigneten Komponenten fettaromatische Diazoverbb. hervorgehen können. — Im experimentellen Teil seiner Abhandlung beschreibt er bisher die folgenden Verbb.: Das als Ausgangsmaterial dienende *Acet-p-phenylendiamin*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, wurde nach NIETZKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 344) durch Reduktion von p-Nitroacetanilid mit Eisenfeile und 10% der theoretisch nötigen Menge Essigsäure dargestellt, wobei die Verwendung gufseiserner Schalen sich als besonders vorteilhaft erwies. Die diazotierte Base lief dann in eine alkoh.-wss., mit Na-Acetat versetzte *Acetessigester*-Lsg. ein. Nach 14-stünd. Stehen der Fl. bei 15—20° hatte sich das *Acetessigesterazo-p-acetanilin* (*[inakt. b. Acet-p-phenylendiaminoazo]-acetessigester)*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CH \cdot (COCH_3) \cdot COOC_2H_5$, in strohgelben Nadeln abgeschieden, welche sich durch Umlösen aus verd. A. in derbere Krystalle vom F. 148° umwandelten; wl. in W., Ä., CS_2; ll. in A., $CHCl_3$, aromatischen KW-stoffen, Eg.; die gelbe Farbe der Lsg. in konz. Schwefelsäure wird durch Oxydationsmittel nicht verändert. — *Acetessigsäureamidazo-p-acetanilin*, $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CH(COCH_3) \cdot CO \cdot NH_2$, bildet sich aus dem Ester durch schwaches Erwärmen mit wss.-alkoh. NH_3; kanariengelbe, glänzende, breite Nadeln aus verd. A.; F. 228—229° unter Zers.; fast unl. in W., Lg.; wl. in Bzl., Ä., leichter l. in Essigester; ll. in Aceton; wird aus der gelben Lsg. in verd. Ätzalkalien durch CO_2 unverändert abgeschieden. — *Acetessigsäuremethylamidazo-*

p-acetanilin, $CH_3CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(COCH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$, scheidet sich in haarfeinen, schwefelgelben Nadeln ab, wenn die konz. alkoh. Lsg. des Esters mit überschüssiger 33%ig. Methylaminlsg. 24 Stdn. stehen bleibt; swl. in Ä., Bzl., CS_2; leichter l. in Aceton, A., Eg.; in verd. Laugen unverändert l.; durch Kochen mit 10%ig. NaOH wird die Acetylgruppe abgespalten; die so entstandene Base liefert, diazotiert, mit R-Salz ein substantives Violett. — Erwärmt man das Methylamid mit freiem oder essigsaurem Phenylhydrazin, bezw. läfst in die sd. alkoh. Lsg. des Esters die berechnete Menge in Essigsäure gel. Phenylhydrazin einlaufen, so fällt *4-p-Acetanilinazo-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon* (I.) aus; gelbrote, verfilzte Nadeln aus A.; F. 222—223°; kl. in Lg.; wl. in CS_2; besser l. in Ä.; sll. in Eg., Aceton, Bzl., Essigester; l. in k. verd. NaOH und sd. kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe u. durch CO_2 wieder fällbar; die gelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure wird von $K_2Cr_2O_7$ vorübergehend grün gefärbt. — Durch Verseifen der Acetylverb. mit verd. NaOH oder 10%ig. alkoh. Salzs. erhält man das *p-Anilinazo-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon*, $C_{16}H_{15}ON_5$; braunrote, lebhaft glänzende, derbe Nadeln aus viel A.; F. 206—207°;

I. 

II. 

wl. in Ä.; ll. in $CHCl_3$, sd. Eg.; sll. in Aceton, sd. aromatischen KW-stoffen; die gelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure wird, infolge Oxydation der freien Aminogruppe, von Dichromat vorübergehend blaugrün, dann dauernd schmutziggrün gefärbt. — Das Chlorhydrat scheidet sich aus alkoh. Salzsäure in Nadeln ab, welche äufserst leicht HCl abgeben. — *Benzoylverbindung*, $C_{23}H_{19}O_2N_5$. Glänzende, orange Blättchen aus A.; F. 238°; unl. in Lg.; swl. in Ä., leichter in CS_2; l. in A., Aceton, Eg.; sll. in Nitrobenzol; in Alkalien etwas schwerer l., als die Acetylverb. (I.). — Unter der Einw. von N_2O_3 giebt die Base eine orangerote Diazoflüssigkeit, deren Farbe beim Eingiefsen in eiskalte Soda- oder Natriumacetatlsg. in Blau umschlägt (nach Bülow ein sicheres Zeichen, dafs eine in p-Stellung zur Azogruppe stehende Aminogruppe des Benzolkernes diazotiert wurde); Kochsalz fällt aus der Lsg. das Diazoniumchlorid in orangegelben Krystallaggregaten, welche aus salzhaltigem W. von 40° umkrystallisiert werden können und in reinem W. sll. sind. — Mit Acetessigester vereinigt sich die Diazoverb. zum *p-Acetessigesterazobenzolazo-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon* (II.); ziegelrote Kryställchen aus viel A.; F. 181—182°; unl. in Lg.; wl. in CS_2, Bzl., Ä.; ll. in Aceton, Eg., Essigester mit orangegelber Farbe; aus der orangefarbenen Lsg. in k. verd. NaOH durch CO_2 unverändert fällbar; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb, in konz. Salzsäure blaurot. — Durch ½-stünd. Kochen der alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin u. Eg. erhält man das *Benzol-1,4-disazomethyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5* (III.);

III. 

rote Nädelchen, die oberhalb 280° schm.; swl. in A., besser in sd. Eg., Aceton, Essigester, Bzl.; ll. in Nitrobenzol; aus der orangefarbenen Lsg. in h. verd. Natronlauge durch CO_2 oder Essigsäure unverändert fällbar; die orangerote Farbe der Lsg. in konz. Schwefelsäure wird von $FeCl_3$ nicht verändert, von $K_2Cr_2O_7$ dagegen durch Schmutzigblau in Grün umgewandelt; Lsg. in konz. Salzsäure blaurot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 187—99. 22/1. [28/12. 1899.] Chemisches Lab. der Univ. Tübingen.)

Stelzner.

P. Cazeneuve und **Moreau**, *Über die Darstellung der Carbazide. Einwirkung der Hydrazine auf Phenolcarbonate.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 51—54. 20/1. — C. **1900**. I. 290.) Hesse.

E. C. Szarvasy, *Über die Elektrolyse der Stickstoffhydride und des Hydroxylamins.* Vf. giebt einen kurzen Bericht über seine Experimente über die Elektrolyse der Lsgg. von Ammoniak, Hydrazin, Azoimid, Hydroxylamin u. deren Salzen. Die Experimente wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt und mit Variierung der Stromdichten u. Konzentrationen. Es werden die Bedingungen bestimmt, unter denen Ammoniak, Hydrazin und Azoimid bei der Elektrolyse ihre beiden Komponenten in den in ihnen enthaltenen Verhältnissen u. ohne sekundäre Prodd. liefern. Beim Hydroxylamin werden sowohl Oxydations- als Reduktionsprodd. gebildet, ganz gleich, unter welchen Versuchsbedingungen. Außerdem wurden Verss. gemacht, durch Elektrolyse von Lsgg. der Azoimide und ihrer Salze bei sehr hohen Stromdichten polymeren Stickstoff zu erhalten, die noch nicht abgeschlossen sind. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 3. 24/1.) Posner.

M. Hischmann, *Zur Kenntnis des Äthylenphenylhydrazins.* Von den Derivaten des schon früher von Michaelis und Burchard (Liebig's Ann. **254**. 115; C. **89**. II. 1046) untersuchten *Äthylenphenylhydrazins*, $C_2H_4[N(C_6H_5)NH_2]_2$, ist das durch Einw. von Phosgen entstehende, gut krystallisierende Äthylenbisphenylcarbonylhydrazid, $C_2H_4[N(C_6H_5)NH]_2CO$, besonders bemerkenswert; es enthält einen ähnlichen, aber beständigeren Siebenring mit vier N-Atomen, wie die von Rupe, Heberlein u. Roesler (Liebig's Ann. **301**. 57; C. **98**. II. 430) aus unsymm. Phenylhydrazido-α-acetylphenylhydrazin erhaltene Verbindung.

Äthylenbisdiphenylsemicarbazid, $C_2H_4[N(C_6H_5)NHCO \cdot NHC_6H_5]_2$. B. aus Äthylenphenylhydrazin (1 Mol.) und Phenylcyanat (2 Mol.) mit oder ohne Zusatz von Ä.; ein Monosemicarbazid entsteht nicht. Kleine, zarte Prismen (aus sd. A.), F. 207—208°; unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Äthylenbisphenylsemicarbazid*, $C_2H_4[N(C_6H_5)NH \cdot CONH_2]_2$. Entsteht durch Einw. von KCNO auf eine wss. Lsg. von salzsaurem Äthylenphenylhydrazin; Krystalle (aus sd. A.), F. 237,5°. Besitzt noch schwach basische Eigenschaften. — *Äthylenbisphenylcarbazinsäureäthylester*, $C_2H_4[N(C_6H_5)NHCOO \cdot C_2H_5]_2$. B. neben salzsaurem Äthylenphenylhydrazin beim Eintropfen von Chlorkohlensäureäthylester in eine äth. Lsg. von Äthylenphenylhydrazin; Monocarbazinester bildet sich nicht. Kleine, weiße Krystalle (aus h. A.), F. 170 bis 171°; wird weder von wss., noch alkoh. KOH verseift. — *Äthylenbisphenylcarbazinsäuremethylester*, $C_2H_4[N(C_6H_5)NHCOO \cdot CH_3]_2$. Glänzende, weiße Krystallblättchen (aus sd. A.), F. 176—177°. — *Äthylencarbonylbisphenylhydrazid*, $C_2H_4[N(C_6H_5)NH]_2CO$. Entsteht neben salzsaurem Äthylenphenylhydrazin beim Eintragen von 1 Mol. $COCl_2$ (in Toluol) in eine äth. Lsg. von 2 Mol. Äthylenphenylhydrazin unter Kühlung; glänzende, farblose Nadeln (aus A.), F. 199—200°, wl. in Ä., ll. in h. A. und Bzl. — *Äthylenbisphenylpikrazid*, $C_2H_4[N(C_6H_5)NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. B. durch Einw. von 2 Mol. Pikrylchlorid auf eine alkoh. Lsg. von 1 Mol. Äthylenphenylhydrazin; ziegelrotes, krystallinisches Pulver (aus Äthylacetat), F. 202,5° (Schwärzung, Aufschäumen). Besitzt saure Eigenschaften. In den Mutterlaugen ist das Chlorhydrat des *Phenylhydrazinäthylenphenylpikrazids*, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot HN(C_6H_5)N \cdot C_2H_4 \cdot N(C_6H_5)NH_2 \cdot HCl + 4^1/_2 H_2O$, enthalten; F. 165—166° (Zers.). Das freie Monopikrazid krystallisiert aus einem Gemisch von Ä. und Äthylacetat als rotbraunes Pulver, F. 152°; es kondensiert sich nicht mit Benzaldehyd, setzt sich weder mit Acetanhydrid, noch mit α- oder Laubenheimer's Dinitrochlorbenzol um und giebt mit Jodmethyl oder Benzylchlorid keine Azoniumverbb. Sulfat (saures), glänzende, blätterige Krystalle (aus A.), F. 127—128°. Nitrat, kleine, gelbrote Nädelchen, F. 120—121°. (Liebig's Ann. **310**. 156—64. 17/1. [8/10. 1899.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) Helle.

J. W. **Brühl**, *Antwort an Herrn Hantzsch.* Gegenüber HANTZSCH (S. 116) bestreitet Verf., dafs die Ergebnisse der spektrochemischen Methode der Konstitutionsbestimmung im Widerspruch zu den chemischen stehen. Inbetreff der *Nitrosoverbindungen* gäbe es ganze Klassen, bei denen Diazostruktur angenommen wurde („sog. *Nitrosoacetanilid*"), dasselbe hat Verf. bei den *Nitrosoalkylurethanen* gefunden. Die vom Verf. vertretene Formel des *Azoxylbenzols*, $C_6H_5 \cdot N(:O):N \cdot C_6H_5$, werde auch vom BAMBERGER bevorzugt, ebenso die Formel $HO \cdot O \cdot N:O$ für *Salpetersäure* von V. MEYER. Mit seiner Ansicht, dafs dem *Stickstoff* und *Stickoxydul* keine eigentliche Strukturformel zukomme, steht Vf. nicht allein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 122 bis 124. 22/1. [18/12. 1899.] Heidelberg.) RASSOW.

F. **Bodroux**, *Umwandlung der Essigsäureester des Phenols, p-Kresols und Thymols in die Benzoësäureester.* Versetzt man ein Gemenge von 15 g Benzoylchlorid und 10 g Phenylacetat mit einigen Grammen Zinkstaub, so erhitzt sich das Gemenge allmählich, und es entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl + C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot Cl$$

das *Phenylbenzoat (Benzoësäurephenylester)*, grofse Prismen, F. 69°. Ausbeute: fast theoretisch. — Ebenso werden das p-Kresylacetat und das Thymylacetat bei der Einw. von Benzoylchlorid in die entsprechenden *Benzoësäure-p-kresylester*, bezw. *Benzoësäurethymylester* verwandelt. Dagegen giebt das Acetat des β-Naphtols bei 80° nicht die entsprechende Rk. Es findet nur Zers. des Benzoylchlorids durch Zinkstaub statt, und der Essigsäureester des β-Naphtols bleibt unverändert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 54—55. 20/1. Poitiers. Univ.-Lab.) HESSE.

W. **Marckwald** und **Alex. McKenzie**, *Über die Spaltung racemischer Verbindungen in die aktiven Komponenten.* In einer gleichbetitelten Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3617; C. **1900**. I. 294) hat E. FISCHER die prinzipielle Neuheit der von den Vff. kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2131; C. **99**. II. 802) publizierten Methode zur Spaltung racemischer Verbb. bestritten u. seiner Meinung Ausdruck gegeben, dafs diese vielmehr ganz in den Rahmen der Ideen fiele, welche er beim Studium der Enzymwirkungen verfolgt habe. Hierauf erwidern die Vff.: 1. dafs sie ihre Methode deshalb als prinzipiell neu bezeichnet haben, weil sie wesentlich von den bekannten drei PASTEUR'schen Verff. abweicht; 2. dafs sich zwar die FISCHER'schen Beobachtungen wohl zweifellos zur Spaltung von Racemkörpern verwerten lassen werden, dafs aber ein hierauf gegründetes Verf. bisher von niemand publiziert worden ist, und 3. dafs ein solches Verf., wenn es aufgefunden worden wäre, wegen der von FISCHER bereits betonten Analogie der Enzymwirkung mit derjenigen der Mikroorganismen, nicht als prinzipiell neu anzusehen wäre. — Die Auffindung ihrer Methode ergab sich für die Vff. als Konsequenz der Arbeit von MARCKWALD und CHWOLLES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 783; C. **98**. I. 1093) über das Verhalten optisch-aktiver Säurepaare bei der Salzbildung. Die Frage nach der eventuellen Ungleichheit der chemischen Affinitäten bei optischen Antipoden konnte damals nicht beantwortet werden, weil die Salzbildung nur von der Affinitätsgröfse der S. und der Base abhängt (hierauf ist auch der Mifserfolg FISCHER's bei dem Versuch einer Inversion des Rohrzuckers durch *d*- und *l*-Camphersäure zurückzuführen); dagegen war zu hoffen, dafs das Studium der Esterbildung und Verseifung, also zweier Rkk., welche von der räumlichen Lagerung der Atome im Moleküle der reagierenden Stoffe abhängig sind, Aufklärung verschaffen würde. — Eine bisher von denselben nicht weiter verfolgte, anscheinend auch von E. FISCHER und WALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2130; C. **99**. II. 904) übersehene Beobachtung, welche sie vielleicht zum gleichen Ziel wie die Vff. hätte führen können, haben FRANKLAND und PRICE SLATER (J. Chem. Soc. London **71**. 253; C. **97**. I. 950) gemacht, als sie

bei der Darst. des Glycerinsäureesters von künstlich racemisiertem Amylalkohol fanden, daſs der unverestert gebliebene Anteil eine, allerdings sehr schwache, Linksdrehung zeigte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 208—10. 22/1. [11/1.] II. Chem. Inst. der Univ. Berlin.) STELZNER.

Iwan Kondakow und **Eugen Lutschinin**, *Bemerkung*. In bezug auf die Isomerisation des *Dihydrocarvons* zu Carvenon durch Ameisensäure (A. KLAGER, S. 258; vgl. J. pr. Chem. [2] **60**. 257; C. **99**. 1120) zitieren Vff. eine Arbeit von KONDAKOW und GORBUNOW (J. pr. Chem. [2] **56**. 255; C. **98**. I. 105), in der gesagt ist, daſs von ihnen das Verhalten des Dihydrocarvons, Carvenons und Carons zu organischen SS. auf die isomerisierende Wirkung studiert werde. (J. pr. Chem. [2] **61**. 63—64. 11/1. [5/1.] Dorpat.) RASSOW.

Arthur Lapworth und **Edgar M. Chapman**, *Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf α-Dibromcampher*. Die Vff. haben die frühere Arbeit von KACHLER und SPITZER über die Oxydation des α-Dibromcamphers wiederholt (Monatshefte f. Chemie **4**. 554) und erhielten in Übereinstimmung damit Camphoronsäure, aber in sehr kleiner Menge, die sich schwer von der viel mehr gebildeten Homocamphoronsäure trennen läſst. Isocamphoronsäure wurde nicht gefunden, und sind die Vff. der Ansicht, daſs KACHLER und SPITZER nur unreine Homocamphoronsäure in Händen gehabt haben. Das damals als *Verb.* $C_{24}H_{38}BrN_4O_{12}$ bezeichnete Prod. scheint ein Gemisch der schon beschriebenen Verb. $C_{10}H_{14}N_2O_6$ (J. Chem. Soc. London **75**. 986; C. **99**. II. 253) mit Nitrobromcampher gewesen zu sein, welch' letztere durch Nitrierung des primär entstehenden Bromcamphers gebildet worden ist. Auſser den obenerwähnten Prodd. und Dibromcampholid scheint noch eine Reihe anderer Substanzen zu entstehen. Eine derselben, die in W. gelöst bleibt, wird mit Chlf. extrahiert, ist ein in reinem W. wl. Öl und wahrscheinlich ein Lakton. Läſst man diese Substanz mit wss. Kalilauge stehen, so bildet sich eine *Säure* von der Formel $C_{10}H_{16}O_4$. Schöne, durchsichtige Krystalle, wl. in W., F. 177°. Destilliert oder erwärmt man sie mit starken SS., so erleidet sie eine merkwürdige molekulare Umlagerung und liefert *Trimethylbenzoësäure*, $C_{10}H_{12}O_2[(COOH)^1(CH_3)_3^{2,3,4}]$, vom F. 167—168°. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 4—5. 24/1.) POSNER.

L. Balbiano, *Analytische Untersuchungen über die Camphersäure*. Vf. skizziert in der Einleitung seiner umfangreichen Abhandlung die verschiedenen Ziele, welche die bisherigen Unterss. über die Konstitution des Camphers und der Camphersäure verfolgt haben, und giebt im experimentellen Teile der Arbeit die Resultate eigener Unterss. wieder, die Vf. vor sieben Jahren begonnen hat.

Teil I. 1. Oxydation der Camphersäure (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1017; C. **99**. I. 1129). In alkal. Lsg. und bei gewöhnlicher Temperatur liefert die Camphersäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat:

a. mit Wasserdämpfen flüchtige Prodd.: geringe Mengen Trimethylbernsteinsäure, Buttersäure, Ameisensäure, neben gröſseren Mengen Essigsäure.

b. Nicht flüchtig mit Wasserdampf: Oxalsäure, Camphoronsäure, Camphansäure, Trimethylbernsteinsäure und als Hauptprod. die Säure $C_8H_{12}O_5$. Die B. von Oxycamphersäure, den SS. $(C_7H_{11}O_5)_2O$ und $C_9H_{16}O_6$ ist noch fraglich.

2. Methyl-2-dimethyl-3-oxy-2,4-pentandisäure:

$$C_8H_{12}O_5 = COOH\cdot\overset{\llcorner\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!O\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!\lrcorner}{C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH}\cdot COOH.$$

(Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **3**. II. 282; C. **95**. I. 275). Diese S., aus dem Oxydationsgemisch der Camphers. gewonnen und über ihr Kalksalz gereinigt, zeigte sich als eine optisch-inaktive zweibasische Säure, F. 120—121°. Natriumsalz, $C_8H_{10}O_5Na_2$, feine Nadeln, sll. in Wasser. Kalksalz, $C_8H_{10}O_5Ca\cdot 2H_2O$. Barytsalz,

$C_8H_{10}O_5Ba \cdot H_2O$, kleine Krystalle, swl. in k. W. — *Dimethylester*, $C_8H_{10}O_5(CH_3)_2$, findet sich l. c. beschrieben. — *Diäthylester*, $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$, stellt, in gleicher Weise wie der Dimethylester bereitet, eine farblose Fl. dar. D^{15}. 1,0781, Kp_{70}. 189—190°, Kp_{30}. 175—176°. Bei — 12° wird der Ester klebrig, ohne fest zu werden.

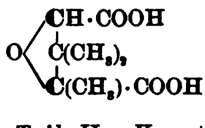
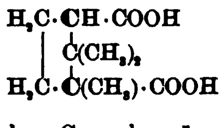
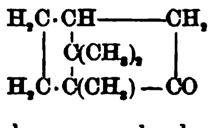
3. Spaltung der Säure $C_8H_{12}O_5$ in ihre optischen Antipoden (vergl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. I. 232; C. **99**. I. 985).

4. Gruppierung der Kohlenstoffatome der Säure $C_8H_{12}O_5$. a. Einwirkung von HJ auf die Säure $C_8H_{12}O_5$ (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1506; C. **95**. II. 365 u. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. 422; C. **99**. II. 114). Dieselbe verläuft, entsprechend der Gleichung:

$$C_8H_{12}O_5 + 4HJ = C_8H_{14}O_4 + H_2O + 4J$$

unter B. von *α-β-β-Trimethylglutarsäure*, $C_8H_{14}O_4$, aus W. weiſse, harte Krystalle, F. 88°, ll. in konz. A., wl. in k. Bzl., unl. in CS_2 und PAe. $K = 0{,}0143$. Silbersalz, $C_8H_{12}O_4Ag_2$, weiſser, krystallinischer Nd., fast unl. in k. W. Bleisalz, $C_8H_{12}O_4Pb$, ähnlich dem Silbersalz. *Diäthylester*, $C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. B. Am besten aus dem Silbersalz durch Erhitzen mit Jodäthyl. Aromatisch riechende Fl., Kp. 247—249°. — *Anhydrid der α-β-β-Trimethylglutarsäure*, $C_6H_{12}{<}^{CO}_{CO}{>}O$. B. Beim Erhitzen der α-β-β-Trimethylglutarsäure mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid am Rückfluſskühler. Aus sd. Lg. kleine Krystalle, F. 81°. Liefert, in Bzn. gel., beim kurzen Erhitzen mit überschüssigem Anilin eine *Anilsäure*, $C_6H_{12}(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)COOH$. Aus sd. verd. A. glänzende Krystalle, F. 150—151°, unl. in W., l. in A., Ä. und Alkalicarbonaten. — b. Oxydation der Säure $C_8H_{14}O_4$. Dabei entsteht (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1506; C. **95**. II. 365) *asymmetrische Dimethylbernsteinsäure*, $C_6H_{10}O_4$, kleine Krystalle (Brugnatelli), F. 140—141°, die noch durch ihr Kalksalz, $C_6H_8 \cdot O_4Ca \cdot H_2O$, und ihr *Anhydrid*, $C_6H_8O_3$, F. 29—30°, identifiziert wurde. — c. 3-Dimethyl-4-methylpentan-2,5-olidsäure. Diese S. bildet sich neben der α-β-β-Trimethylglutarsäure bei der Reduktion der S. $C_8H_{12}O_5$. Den Angaben über diese Laktonsäure, $C_8H_{12}O_4$, F. 165—166°, in Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. 422; C. **99**. II. 114 ist hinzuzufügen: Silbersalz der S. $C_8H_{11}O_4Ag$, kleine, lichtbeständige Nadeln. Bariumsalz, $(C_8H_{11}O_4)_2Ba \cdot 4H_2O$, weiſse Nadeln, wl. in k. W. Von der dieser Laktonsäure entsprechenden Oxydicarbonsäure, $C_8H_{14}O_5$, beschreibt Vf. ein Silbersalz, $C_8H_{12}O_5Ag_2$, weiſser, leicht zersetzlicher Nd., fast unl. in k. W., und ein Bariumsalz, $C_8H_{12}O_5Ba \cdot 2H_2O$, weiſses, krystallinisches Pulver, fast unl. in w. W., bei 200° sich zers. Aus diesen Salzen die freie Oxydicarbonsäure, $C_8H_{14}O_5$, zu erhalten, gelang nicht, statt dessen entstand immer obige Laktonsäure, die sich als 3-Dimethyl-4-methylpentan-2,5-olidsäure erwies.

5. Reaktionen, um die Funktion des fünften O-Atomes in der Säure $C_8H_{12}O_5$ festzustellen. a. Einwirkung von PCl_5 und PBr_5. b. Einwirkung von HCl und HBr. c. Einwirkung von Aluminiumamalgam. d. Einwirkung von Blausäure. e. Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin. (Vgl. darüber Gaz. chim. ital. **26**. 52; C. **96**. I. 924; Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 289; C. **97**. I. 598; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**. I. 236; C. **97**. I. 1125 und Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**. II. 3; C. **97**. II. 489.)

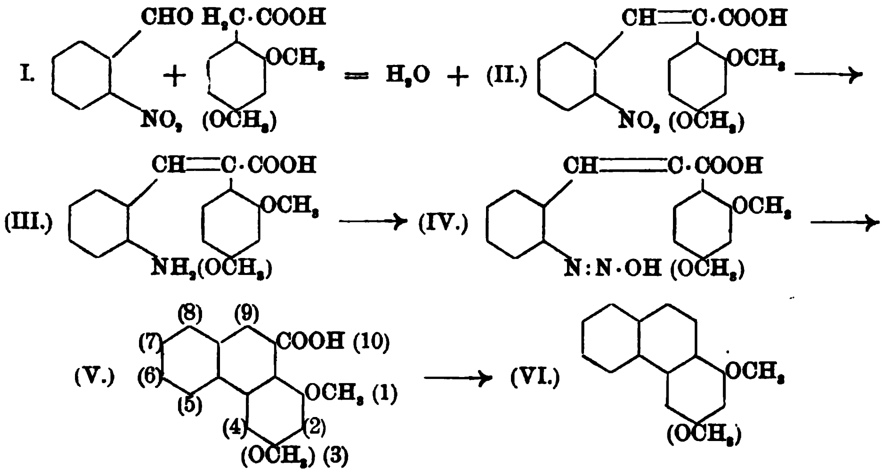
I.  II.  III. 

Teil II. Konstitution der Camphersäure. Nach den vorangehenden Verss. hält Vf. die Formeln I., II. und III. für allein gültig für die S. $C_8H_{12}O_5$,

bezw. die Camphersäure (BREDT'sche Formel) und für den Campher selbst. Zum Schluſs bespricht Vf. noch kurz die von BOUVEAULT und PERKIN aufgestellten Camphersäureformeln, die sich nicht in Einklang mit den Versuchsergebnissen bringen lassen. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 490—592. 6/1. [Juli 1899.] Chem.-pharmaz. Univ.-Inst. Rom.) ROTH.

G. F. Jaubert, *Das Naphtopurpurin, ein Oxydationsprodukt des Naphtazarins.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 55—57. 20/1. — C. **99**. II. 1053.) HESSE.

R. Pschorr, O. Wolfes und **W. Buckow,** *Synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe; Synthese von 1- und 3-Methoxyphenanthren.* Die Bestimmung der Konstitution von Phenanthrenderivaten mit Hilfe der älteren synthetischen oder analytischen Verff. ergiebt meist unsichere Resultate; dagegen hat es die Verallgemeinerung der Phenanthrensynthese von PSCHORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 496; C. **96**. I. 856) ermöglicht, ohne gröſsere Mühe zu Phenanthrenderivaten von genau bestimmter Konstitution zu kommen. Die im Folgenden beschriebenen 1- und 3-Methoxyphenanthrene lieſsen sich aus o-Nitrobenzaldehyd und o- (bezw. *p*-) Methoxyphenylessigsäure im Sinne des nachstehenden Schemas bereiten:



I. **Synthese des 1-Methoxyphenanthrens.** Der als Ausgangsmaterial dienende *Saligeninmethyläther*, $C_6H_4(CH_2 \cdot OH)^1(OCH_3)^2$ (vgl. CANNIZZARO, KÖRNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**. 436) wird am besten dargestellt, indem man 124 Tle. Saligenin, $C_6H_4(CH_2 \cdot OH)(OH)$, in der berechneten Menge 12%ig. methylalkoh. KOH l. u. mit 160—170 Tln. CH_3J 3 Tage stehen läſst; Öl; Kp. 248—250°. — Den *o-Methoxybenzylmethyläther*, $C_6H_4(CH_2 \cdot OCH_3)^1(OCH_3)^2$, erhält man dagegen durch Erhitzen des Saligenins mit der berechneten Menge methylalkoh. KOH und $2^1/_2$ Mol.-Gew. CH_3J; eigentümlich riechendes Öl; Kp. 229—230° (F. i. D.). — Durch Einleiten von trockenem HCl in den gekühlten Monomethyläther wurde das *o-Methoxybenzylchlorid*, $C_6H_4(CH_2Cl)^1(OCH_3)^2$, gewonnen; das scharf zu trocknende Prod. geht im Vakuum unzers. über u. erstarrt zu sechsseitigen Platten, die sich bei längerem Aufbewahren rosa färben und schlieſslich unter Abspaltung von HCl zers.; F. 29—30°; Kp_{11}. 110—112° (F. i. D.); der Dampf riecht stechend und greift die Schleimhäute stark an. — Erhitzt man das Chlorid 2 Stdn. mit alkoh.-wss. KCN, so erhält man, neben o-Methoxybenzyläthyläther, *o-Methoxybenzylcyanid*, $C_6H_4(CH_2 \cdot CN)^1(OCH_3)^2$; dünne Prismen aus Bzl. + Lg.; F. 68°; Kp_{15}. 141—143° (F. i. D.); ll., auſser in Lg., PAe.; der Dampf riecht widerwärtig, erstickend, zugleich an Blausäure u. Benzylcyanid erinnernd. — Bei der Verseifung

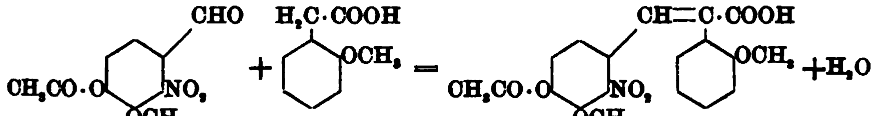
des Nitrils mit 6 Tln. 15%ig. alkoh. KOH + 1 Tl. W. in Druckflaschen bei 100° bleibt der beigemengte *o-Methoxybenzyläthyläther*, $C_6H_4(CH_2\cdot OC_2H_5)^2(OCH_3)^1$, unverändert und kann ausgeäthert werden; reiner wird er jedoch durch Kochen des Chlorids mit Na-Alkoholat gewonnen, als stark lichtbrechende, eigentümlich riechende Fl. vom Kp_{764}. 230—232° (F. i. D.). — *o-Methoxyphenylessigsäure* (I). Flache Spieſse aus W.; F. 124°; unl. in Lg. und PAe., sonst ll. Das Natriumsalz der S. geht durch 22 bis 24-stündiges Erhitzen mit 1 Tl. o-Nitrobenzaldehyd und der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid in *(α)-o-Methoxyphenyl-o-nitrozimmtsäure* (II.) über; gelbliche, beiderseitig zugespitzte Täfelchen aus A.; F. 219—220° (korr.); fast unl. in W., unl. in Lg., PAe., sonst ll.; die Salze sind in W. wl. — Ag-Salz, Nädelchen. — Ba-Salz, Voluminöser Nd. — Pt-Salz, hellgelbe, Ferrisalz, gelbbraune, flache Nadeln. — Die Reduktion mit $FeSO_4$ + NH_3 führte zur *(α)-o-Methoxyphenyl-o-aminozimmtsäure* (III.); gelbliche, beiderseitig zugespitzte Prismen aus A., F. 169° (korr.); ll. in A., Bzl., Toluol, Aceton, Essigester; wl. in Ä.; fast unl. in W.; unl. in Lg. PAe. — Ba-Salz, krystallinischer, Pb-Salz, amorpher Nd. — Cu-Salz, sternförmig gruppierte, grünliche Nadeln. — Pikrat. Kugelartig angeordnete Nädelchen. — Leichter l. als diese Salze waren das Sulfat, Nitrat und Chlorhydrat, welche sich aus den konzz. Lsgg. in Nadeln abschieden. — In schwefelsaurer Lsg. diazotiert und mit Kupferpulver behandelt, ging die Aminosäure in *1-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure* (V.) über; glänzende, schwach gelbliche Blättchen aus A.; F. 215° (korr.); wl. in W., Lg., PAe., sonst ll. — Ba-Salz. In W. sll. Blättchen. — Ag- u. Pb-Salz. Nädelchen. — Cu-Salz, grünliche, Pt-Salze, schwach gelbe, Fe-Salz, gelbe, flache Nadeln. — [Anmerkung: Das *Kupferpulver* stellten die Verfasser nach GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1218; C. **90**. I. 999) her; im Gegensatz zu letzterem fanden sie, daſs die gut abgepreſste Paste nach dem Waschen mit A. und Ä. und Trocknen im Vakuum in ein dunkelrotes Pulver übergeht, welches sich beim Aufbewahren nicht verändert.] — Durch Destillation liefert die Carbonsäure das *1-Methoxyphenanthren* (VI.); verfilzte seidenglänzende Nadeln aus Lg. oder wenig A.; F. 105—106°; kl. in W., sonst ll. — Pikrat, $C_{15}H_{12}O\cdot C_6H_3N_3O_7$. Büschel gelbroter Nadeln aus A., die bei 153° (korr.) schm. und von W. zerlegt werden. — Aus dem 1-Methoxyphenanthren oder seiner Carbonsäure durch Oxydation ein Chinon zu erhalten, gelang nicht.

II. Synthese des 3-Methoxyphenanthrens. Das *p-Nitrobenzylcyanid*, $C_6H_4(CH_2\cdot CN)^1(NO_2)^4$, erhält man aus dem Einwirkungsprod. von 700 g gut gekühlter Salpetersäure der D. 1,52 auf 117 g Benzylcyanid leicht rein (F. 117°) durch Umkrystallisieren aus A. — In A. durch Sn + rauch. Salzsäure reduziert, geht es, wenn man Erwärmung des Gemisches über 25° vermeidet, mit guter Ausbeute in *p-Aminobenzylcyanid*, $C_6H_4(CH_2\cdot CN)^1(NH_2)^4$, über; glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 46°. — Letzteres ergiebt durch Diazotieren in schwefels. Lsg. zu 70—80% der Theorie *p-Oxybenzylcyanid*, $C_6H_4(CH_2\cdot CN)^1(OH)^4$; Krystalle aus W.; F. 70°. — Das *p-Methoxybenzylcyanid*, $C_6H_4(CH_2\cdot CN)^1(OCH_3)^4$, wurde aus der Oxyverb. mittels CH_3J und alkoh. KOH dargestellt; unzers. bei 285—290° sd. Öl. — Die *p-Methoxyphenylessigsäure*, $C_6H_4(CH_2\cdot COOH)^1(OCH_3)^4$, entstand, als das Nitril mit wss., alkoh. KOH 5 Stdn. auf 100° erhitzt wurde; glänzende Schuppen, F. 86°. — *Methylester*, $C_{10}H_{12}O_3$. Angenehm riechendes Ol; Kp_{18}. 155—157°, Kp_{760}. 263—265° (F. i. D.). — Die wie oben ausgeführte Kondensation des bei 120° getrockneten Na-Salzes der S. mit o-Nitrobenzaldehyd ergab *(α)-p-Methoxyphenyl-o-nitrozimmtsäure*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:C(COOH)\cdot C_6H_4.OCH_3$; kurze Prismen aus Toluol; goldglänzende Blättchen aus A.; F. 177° (korr.) unter Zers.; l. in 3 Tln. sd. A., noch leichter in Nitrobenzol u. Lg., schwerer in Toluol, Bzl., Ä., Aceton, $CHCl_3$; fast unl. in W., Lg. — Ba-, Cu-, Ag- und Pb-Salz, swl., undeutlich krystallisierte Ndd. — Hg-Salz. Blättchen. — Ca-Salz. Nadeln. — Die *(α)-p-Methoxyphenyl-o-aminozimmtsäure*, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:C(COOH)\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$, resultierte bei der Reduktion der Nitrosäure mit $FeSO_4$ + NH_3; sie

existiert, wie die α-Phenyl-o-aminozimmtsäure (PSCHORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 498; C. **96**. I. 856) in zwei Modifikationen; aus A. scheiden sich gleichzeitig gelbe Spiefse und farblose Krystallwarzen ab; krystallisiert man wiederholt um, so erhält man schliefslich ein ganz farbloses Prod., das jedoch beim Erhitzen wieder in die gelbe Substanz übergeht, so dafs beide Formen den F. 149° (korr.) zeigen; l. in $2^1/_2$ Tln. sd. A.; ll. in Nitrobenzol, Eg.; zll. in Aceton, Toluol, $CHCl_3$; zwl. in Ä.; kl. in W.; unl. in Lg. — Cu-Salz. Prismen. — Chlorhydrat. Seidenglänzende Nadeln. — Sulfat. Zu Garben gruppierte Spiefse. — Nitrat. Verfilzte Nadeln. — Oxalat. Blättchen. — Pt-Salz. Gelbe Nadeln. — Alle diese Salze sind wl. — Das Diazotieren u. Verkochen der Aminosäure bot wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfats Schwierigkeiten; die *3-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure*, $CH_3O \cdot C_{14}H_8 \cdot COOH$, wurde deshalb auch nur zu 50% der Theorie erhalten. Glänzende Nadeln aus A.; F. 239° (korr.); l. in ca. 15 Tln. sd. A., Aceton oder $CHCl_3$, etwas leichter in Eg.; zwl. in k. Toluol, Nitrobenzol; fast unl. in W., Lg. — Die Carboxylgruppe haftet sehr fest; auch im Vakuum destilliert die S. teilweise unverändert über. — *3-Methoxyphenanthren*, $C_{14}H_9 \cdot OCH_3$. Glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 63°. — Pikrat. Rote Nadeln aus A.; F. 124,5° (korr.). — Mittels Chromsäure läfst sich die 3-Methoxyphenanthrencarbonsäure in Eg.-Lsg. zum *3-Methoxyphenanthrenchinon*, $C_{14}H_7O_2(OCH_3)$, oxydieren; orangefarbene Nädelchen aus A.; F. 208° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 162—75. 22/1. [8/1.*]. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

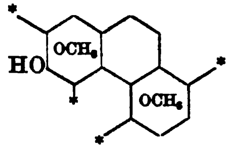
R. Pschorr, *Synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe; Synthese von Pseudothebaol.* Durch die letzten Arbeiten von FREUND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1390; C. **97**. II. 314) ist die Konstitution des *Thebaols* dahin aufgeklärt, dafs diesem Phenanthrenderivat die Formel I. zukommen dürfte, in welcher an zweien von den mit * bezeichneten Stellen zwei Methoxylgruppen haften. Durch Kondensation des v-o-Nitracetvanillins (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3405; C. **1900**. I. 123) mit o-Methoxyphenylessigsäure u. weitere Umwandlung des Prod. nach dem im voranstehenden Referat beschriebenen Verf. durfte der Vf. deshalb hoffen, entweder zum Thebaol selbst oder doch zu einem Isomeren desselben zu gelangen. Der letztere Fall trat ein; die gewonnene, als (α)-Pseudothebaol bezeichnete Substanz glich zwar dem Thebaol in den Löslichkeitsverhältnissen u. in der Fähigkeit, Bromsubstitutionsprodd. zu bilden, unterschied sich jedoch scharf von ihm durch eine Differenz von 70° im F., seine Widerstandsfähigkeit gegen sd. Alkali und die Eigenschaft, beim Erwärmen mit Acetanhydrid u. konz. Schwefelsäure einen indigoähnlichen Farbstoff zu liefern. — Erhitzt man in der Druckflasche 19 g bei 120° getrocknetes o-methoxyphenylessigsaures Na mit 24 g v-o-Nitracetvanillin und 95 ccm Essigsäureanhydrid 20—22 Stdn. auf 100°, so erhält man zu etwa 60% der Theorie nach der Gleichung:

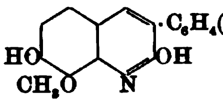
II.



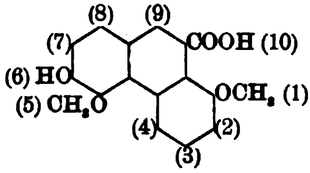
die *(α)-o-Methoxyphenyl-v-o-nitroacetovanillylakrylsäure* (II.); Prismen aus ca. 250 Tln. Toluol, die bei 210° sintern und bei 217—218° (korr.) schm.; ll. in Aceton, Eg., A., Essigester; wl. in $CHCl_3$, Bzl., Ä.; fast unl. in PAe., Lg., W. — Durch Reduktion mit $FeSO_4$ + NH_3 entstand die entsprechende *(α)-o-Methoxyphenyl-v-o-aminovanillylakrylsäure*, $(OH)^4(OCH_3)^3(NH_2)^2 \cdot C_6H_2 \cdot CH : C(COOH) \cdot C_6H_4(OCH_3)^2$, welche jedoch nicht krystallisiert zu erhalten war und beim mehrstündigen Kochen mit Toluol in *3-o-Anisyl-7-oxy-8-methoxycarbostyril* (III.) überging; Prismen; F. 255—256° (korr.);

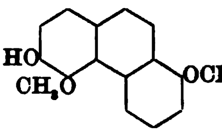
ll. in h. A., Eg.; wl. in Ä., Toluol; fast unl. in W., Salzsäure. — Durch Diazotieren und Verkochen in schwefelsaurer Lsg. liefs sich die Aminosäure zu 20—25°/₀ der Theorie in die *(α)-Pseudothebaolcarbonsäure* (IV.) umwandeln; meist sechsseitige

I. 

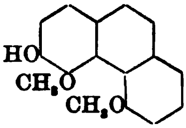
III. 

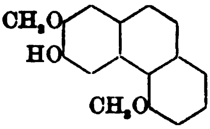
Täfelchen aus verd. A.; F. 231° (korr.); ll. in Aceton, h. A., Eg.; swl. in W., Ä., Toluol, $CHCl_3$; unl. in Lg. — Acetylprod., $C_{14}H_6(OCH_3)_2(O \cdot COCH_3)(COOH)$. Flache Stäbchen aus verd. Essigs. oder A.; F. 220—227° (korr.); ll. in A., Eg., Aceton; wl. in Toluol, $CHCl_3$, Ä.; kl. in W.; unl. in PAe., Lg. — Ein *Anhydrid*, $C_{32}H_{26}O_{11}$, dieser Verb. bildet sich beim Erwärmen der Oxysäure mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure; unregelmäfsige Blättchen aus Eg.; F. 236—238° (korr.); ll. in h. Eg., weniger l. in h. $CHCl_3$, Aceton; fast unl. in W., A., Ä., Bzl., Lg.; unl. in verdd. Alkalien. — Zur Überführung in *(α)-Pseudothebaol* (V.) erhitzt man die

IV. 

V. 

Carbonsäure (IV.) 5 Stdn. mit der 15-fachen Menge Eg. auf 215—225°; schwach rotbraune Blättchen aus verd. A., Essigsäure oder Lg.; F. 164—165° (korr.); unl. in W., wl. in Lg., sonst ll.; aus der Lsg. in viel verd. Natronlauge fällt W. die unveränderte Substanz, konz. NaOH dagegen das Na-Salz in glänzenden Blättchen. — Aus den Acetylverbb. des Pseudothebaols u. seiner 10-Carbonsäure war durch Oxydation ebensowenig ein Chinon zu erhalten, wie aus dem im voranstehenden Referat erwähnten 1-Methoxyphenanthren; dagegen liefsen sich, wie bekannt, Acetylthebaol u. 3-Methoxyphenanthrencarbonsäure in ein Chinon umwandeln. Unter Berücksichtigung dieser Thatsachen werden von den aus dem Schema I. abzuleitenden Formeln für Thebaol in erster Linie VI. und VII. in Betracht zu ziehen sein, welche in

VI. 

VII. 

Stellung 1 kein Methoxyl enthalten. — Acetyl-(α)-pseudothebaol, $C_{14}H_7(OCH_3)_2(O \cdot COCH_3)$, bildet sich am glattesten, wenn man (α)-Pseudothebaol mit der 4—5-fachen Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden kocht; Prismen aus Eg.; F. 96—97°; unl. in W.; wl. in Lg., sonst ll. Erwärmt man Pseudothebaol oder dessen Acetylverb. mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und 1—2 Tln. konz. Schwefelsäure, so fällt ein dunkelbrauner Körper aus, welcher nach dem Waschen mit Eg. und Ä. ein blauschwarzes Pulver bildet, das in sehr viel Nitrobenzol mit blauer Farbe lösl. ist; von konz. Schwefelsäure wird das Prod. unverändert mit roter Farbe aufgenommen; in Alkalien ist es unl.; sd. Anilin l. unter Zers. mit rotbrauner Farbe. — *1,5,6-Trimethoxyphenanthren*, $C_{14}H_7(OCH_3)_3$, entsteht durch Erhitzen von Pseudothebaol mit der berechneten Menge KOH, 15 Tln. Methylalkohol und CH_3J auf 100°; Blättchen

aus ca. 20 Tln. A.; F. 135° (korr.); unl. in W.; wl. in Lg., PAe.; sonst ll. — Pikrat, $C_{17}H_{18}O_5 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Glänzende, dunkelrote Nadeln; F. 126° (korr.); wird durch längeres Kochen mit verd. A. zerlegt. — Bei der Behandlung mit in $CHCl_3$ gelöstem Brom geht das Trimethoxyderivat in ein *Dibrom-1,5,6-trimethoxyphenanthren*, $C_{14}H_5Br_2(OCH_3)_3$, über; Nadeln aus Eg.; F. 139—141° (korr.); unl. in W., sonst ll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 176—83. 22/1. [8/1.*] I. Chem. Inst. der Univ. Berlin.)

Stelzner.

C. Liebermann, P. Höring und **F. Wiedermann**, *Über Abkömmlinge der Karminsäure* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2079; C. **98**. II. 777). Durch die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Verbb. wurde die Liebermann'sche Karminsäureformel, $C_{22}H_{22}O_{13}$, von neuem sehr wahrscheinlich gemacht; ferner liefs sich durch die Bereitung der Decarboxydibromkarminsäure zeigen, dafs die Karminsäure mindestens eine freie Carboxylgruppe enthält. — Zur *Reindarstellung der Karminsäure* diente ein Kahlbaum'sches Präparat, welches auch v. Miller u. Rhode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1760. 1762; C. **97**. II. 498) zum gleichen Zweck verwendet haben; das nicht deutlich krystallinische Prod. wandelte sich beim Umlösen aus Essigsäure + 4 Teilen W. in Nadeln um, welche zunächst mit wasserhaltigem A., dann mit Ä. gewaschen wurden. — Wie auch H. Liebermann (Inaug.-Diss. 1899) gefunden hat, bildet die Karminsäure mit schwachen Basen einsäurige, mit den stark basischen Fettaminen dagegen dreisäurige Salze. — Ag-Salz, $C_{22}H_{21} \cdot O_{13}Ag$. Orangefarbener, krystallinischer Nd. — Äthylaminsalz, $C_{22}H_{22}O_{13}(NH_2 \cdot C_2H_5)_3$, u. Benzylaminsalz, $C_{22}H_{22}O_{13}(NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_3$. Braune, metallglänzende Nädelchen aus A.; l. in W.; unl. in Ä. — Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 80—110° liefert die Karminsäure eine *Hexabenzoylverbindung*, $C_{22}H_{16}O_{13}(COC_6H_5)_6$; orangefarbenes Pulver aus Bzl. + Lg.; ll. in A., Bzl.; unl. in k. Soda; wird von k. wss. Alkali allmählich zu Karminsäure verseift. — Das früher für *Monobromkarminsäuredibromid* angesehene, am besten in stark gekühlter 50%iger Essigsäure erhältliche Bromierungsprod. hat sich als *Dibromkarminsäurehydrobromid*, $C_{22}H_{20}Br_2O_{13} \cdot HBr$, erwiesen, da es durch Erhitzen mit alkoh. SO_2 nur ein Bromatom in Form von HBr verliert; citronengelbe, sehr leicht zers. Kryställchen; unl. in k. W.; l. in h. W. unter Abspaltung von HBr; rötet sich auch im diffusen Tageslicht sehr rasch; geht durch ½-stünd. Erhitzen mit etwas Eg. im Rohr auf 110° in *Decarboxydibromkarminsäure*, $C_{21}H_{20}Br_2O_{11}$, über. Diese früher als *Dibromkarminsäure* bezeichnete Substanz krystallisiert aus Eg. in roten Nädelchen, die in k. W. unl., doch sehr hygroskopisch sind; in verd. Alkali oder Ammoniak mit schöner Kochenillefarbe l.; färbt Beizen ganz ähnlich wie Kochenille. — Ba-Salz, violettroter Nd. — Hexabenzoylprodukt, $C_{21}H_{14}Br_2(COC_6H_5)_6O_{11}$, durch Erwärmen der S. mit Benzoylchlorid erhalten; orangerotes Pulver aus Bzl. + Lg.; zers. sich bei 160—170°; unl. in Alkali. — Hexaacetylverb., $C_{21}H_{14}Br_2(COCH_3)_6O_{11}$, aus der S. mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat dargestellt; orangefarbenes Pulver. — Die Darst. der theoretisch wichtigen, zuerst von Will und Leymann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 3180) beschriebenen *Bromkarmine* hat sich wesentlich verbessern lassen. Es zeigte sich, dafs vornehmlich die *α-Verbindung* entsteht, wenn man zu 5 g in 200 ccm h. 25%ig. Essigsäure gel. Karminsäure 12—15 g Brom ziemlich rasch zulaufen läfst, bis sich α-Bromkarmin abzuscheiden beginnt, nach einigen Stunden filtriert und das Filtrat nochmals mit 10 g Brom behandelt; das mit A. von Harz befreite Produkt wird am besten aus Amylalkohol umkrystallisiert. — Behufs Gewinnung der *β-Verbindung* löst man 5 g Karminsäure in 50 g 50%ig. Essigsäure und trägt bei Zimmertemperatur allmählich 16 g Brom ein; nach 15-stündigem Stehen des Reaktionsprod. im Eisschrank verjagt man das überschüssige Brom durch ½-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad, filtriert von etwas α-Bromkarmin ab und trägt die Fl. in viel Eiswasser ein. Der hellgelbliche, voluminöse Nd. wird durch kurzes Erwärmen mit 33%ig. KOH in das braun-

rote K-Salz verwandelt; letzteres zerlegt man noch feucht durch verd. Salzsäure u. erhält dann das reine Prod. aus Aceton + W. in gelben Nädelchen. — Die Bromkarmine — besonders leicht die β-Verb. — geben mit Basen, NH_3 u. Aminen Salze; charakteristisch sind speziell die *p-Toluidinsalze*. Das der β-Verb., $C_{11}H_5Br_3O_4\cdot NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, gewinnt man aus den mit etwas überschüssiger Base versetzten Lsgg. des Bromkarmins in Aceton, A. oder Eg. in schönen Krystallen, welche sich oberhalb 70°, sowie in Berührung mit Mineralsäuren unter Abgabe des Amins zers. — Das α-Bromkarmin erstarrt beim Anreiben mit konz. wss. Sodalösung zu einem gelben Brei des Na-Salzes; fügt man zu mit A. verriebenem α-Bromkarmin p-Toluidin, so geht alles in Lösung, und aus dem Filtrat scheidet sich das p-Toluidinsalz, $C_{10}H_4Br_4O_3\cdot C_7H_9N$, in gelben Nadeln ab, welche bei ca. 165° unter Zers. schm. und von Sodalösung leicht zers. werden. — Mit den Substanzen, die beim Zufügen von Bromwasser zu k., verd., wss. Kochenillelsgg. in reichlicher Menge ausfallen, sind die Bromkarmine nicht identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 149—59. 22/1. [10/1.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

George Young und **Ernest Witham**, *c-Substituierte Hydroxytriazole*. Die Vff. haben Hydroxytriazole nach folgenden beiden Gleichungen dargestellt:

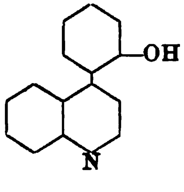
$$R\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 + O = R\cdot C\langle{}^{N\cdot NH}_{N=\!=}\rangle COH + H_2O \quad \text{und}$$

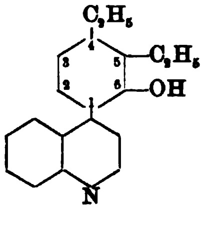
$$R\cdot CHO + NH_2\cdot CO\cdot N{=}N\cdot CO\cdot NH_2 = R\cdot C\langle{}^{HN\cdot N}_{=\!=N}\rangle COH + NH_3 + CO_2.$$

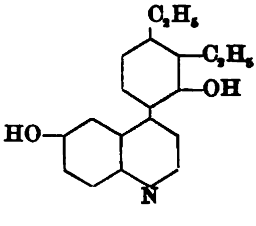
Wenn R dieselbe Gruppe ist, sind die Produkte aus beiden Umsetzungen anscheinend identisch.

c-Phenylhydroxytriazol, $C_6H_5\cdot C_2N_3H_2O$. F. 321—322°. Giebt zwei Silbersalze, $C_6H_5\cdot C_2N_3HOAg$ und $C_6H_5\cdot C_2N_3OAg_2$, u. ein *Acetylderivat*, $C_6H_5\cdot C_2N_3HO\cdot C_2H_3O\cdot$ F. 248°. *c-m-Nitrophenylhydroxytriazol*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot C_2N_3H_2O$. F. 304°. Bildet zwei Silbersalze, $C_8H_5\cdot N_4O_3Ag$ und $C_8H_4\cdot N_4O_3Ag_2$. *Acetylderivat*, $C_8H_5\cdot N_4O_3\cdot C_2H_3O$. F. 261—262°. *Cinnamalsemicarbazon*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F. 215 bis 216°. *c-Styrenylhydroxytriazol*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_2N_3H_2O$. F. 311°. Zwei Silbersalze, $C_{10}H_8\cdot N_3OAg$ und $C_{10}H_7\cdot N_3OAg_2$. *Monacetylderivat*, $C_{10}H_8\cdot N_3O\cdot C_2H_3O$. F. 241—242°. *Diacetylderivat*, $C_{10}H_7\cdot N_3O(C_2H_3O)_2$. F. 137—138°. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 5—6. 24/1.) POSNER.

Wilhelm Koenigs, *Überführung von Chinaalkaloiden in Derivate des γ-Phenylchinolins*. Vf. begründet die Auffassung des *Apocinchens*, $C_{19}H_{19}NO$, und des *Apochinens*, $C_{19}H_{19}NO_2$, als Abkömmlinge des *γ-Phenolchinolins*, $C_9H_6N\cdot C_6H_4\cdot OH$ (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 713; **27**. 900; C. **93**. I. 888; **94**. I. 961). Daſs dieses ein γ-o-Phenolchinolin (1.) ist, ergiebt sich aus der Arbeit von BESTHORN, JAEGLÉ und BANZHAF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3035; C. **95**. I. 55); für das *Apocinchen*

1. 

2. 

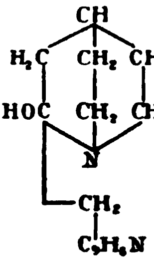
3. 

(2.) und dessen Hydroxylderivat, *Apochinen* (3) wird die Stellung der beiden Äthylgruppen dadurch bewiesen, daſs diese beiden in o-Stellung zu einander stehen (vgl. B. und Verhalten des Laktons der Äthylapocinchenoxysäure und der Chinolinphene-

toldicarbonsäure) und andererseits das Apocinchen durch $NaNO_2$ in Eg. ein Nitroderivat giebt, das nach aller Analogie ein p-Nitroderivat ist, und dessen Reduktionsprod. (Amidoapocinchen) sich in eine p-chinonartige Verbindung überführen läfst.

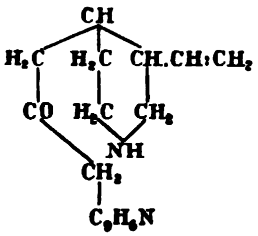
Apochinen ist durch ein Gemisch von Chlorzinkammoniak und Salmiak bei 240 bis 250° in eine Amidoverb. übergeführt worden, die durch Diazotieren und Kochen mit A. u. Kupferpulver *Apocinchen* lieferte (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 903; C. **94**. I. 961). *Chinen* ist $C_9H_5(OCH_3)N \cdot C_{10}H_{14}N$, d. h. methoxyliertes *Cinchen*, $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{14}N$; für die in diesen beiden Anhydrobasen der Chinaalkaloide *Chinin* u. *Cinchonin* identische „zweite Hälfte" des Moleküls nimmt Vf. keinen fertig gebildeten Rest von sechs Kohlenstoffatomen mehr an, sondern er formuliert den Abbau des Cinchonins (analog ist der des Chinins) folgendermafsen:

4.



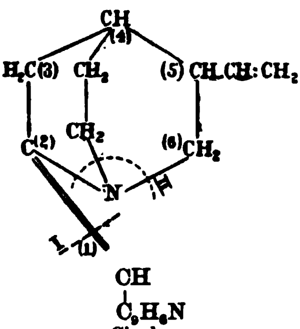
Cinchonin.

5.



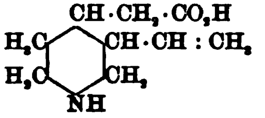
Cinchotoxin.

6.



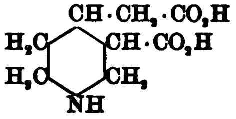
Cinchen.

7.



Merochinen.

8.



Cincholoiponsäure.

Die punktierte gerade Linie (I.) in der Formel des Cinchens deutet seine Spaltung in *Lepidin* und *Merochinen* oder *Cincholoiponsäure* an, der punktierte Bogen (II.) die Elimination des Stickstoffs als NH_3 bei der B. des *Apocinchens* (2.); die Entstehung der benachbarten Äthylgruppen und der o-Hydroxylgruppe wird somit verständlich. Merkwürdig ist, dafs weder die Chinaalkaloide selbst noch das Dihydrocinchen (s. u.) mit Halogenwasserstoffsäuren Ammoniak abspalten; es scheinen die beiden Doppelbindungen des Cinchens für diese Rk. notwendig zu sein, da auch das Bromwasserstoffanlagerungsprod. des Cinchens (Comstock und Koenigs, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2676; C. **88**. 42) mit Bromwasserstoffsäure bei 180—190° kein Apocinchen liefert. Merkwürdig ist ferner die Leichtigkeit der NH_3-Abspaltung (durch sd. Bromwasserstoffsäure), verglichen mit der Beständigkeit anderer Piperidinbasen.

Experimenteller Teil. *Apocinchen*, $C_{19}H_{19}ON$. Darst.: Aus Cinchen u. sd. Bromwasserstoffsäure (D. 1,49) in 40 Stdn.; Ausbeute 40%. Krystallpulver aus h. A. F. 209—210°. Chromsäure oxydiert zu Cinchoninsäure (γ-Cinchonincarbonsäure), schmelzendes Alkali zu Oxyapocinchen, $C_{19}H_{19}O_2N$. Liefert zwei verschiedene Mononitroderivate. *Nitroapocinchen*, $C_{19}H_{18}O_3N_2$. B. Durch Natriumnitrit in k. Eg. bei längerem Stehen. Reinigung durch das Natriumsalz. Farblose Nädelchen aus verd.

A. F. ca. 228°. Giebt nicht die LIEBERMANN'sche Rk. $(C_{19}H_{18}O_3N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$; orangegelbes Krystallpulver; dissociiert leicht durch W. $C_{19}H_{17}O_3N_2Na + 1^1/_2 H_2O$; orangerote Krystalle. Kaliumsalz, ähnlich; beide Salze sind in Alkalien wl., in A. ll. Silbersalz, amorpher Nd., der mit Jodäthyl einen *Äthyläther* (gelbe Täfelchen F. 124°) liefert. Dieser Nitroäther läſst sich zu einem *Amidoäther*, kenntlich durch ein wl. Sulfat, reduzieren. — *Amidoapocinchen*, $C_{19}H_{18}(NH_2)ON$. B. Aus der Nitroverb. durch Zinnchlorür u. Salzsäure; Abscheidung der freien Base durch Soda. Nädelchen aus A. F. 220°. Liefert mit schwachen oder verd. SS. rote, mit konz. überschüssigen SS. gelbe Salze. Wird in schwefelsaurer Lsg. durch CrO_3 zu Cinchoninsäure oxydiert, durch PbO_2 entsteht eine rote Verb., die sich wie ein Chinon verhält und durch SO_2 reduziert wird. — Ein isomeres *Nitroapocinchen*, $C_{19}H_{18}O_3N_2$, scheidet sich als Nitrat in Schuppen ab, wenn die Eg.-Lsg. des Apocinchens mit HNO_3 (D. 1,38) in der Kälte steht. Abscheidung der Base durch Ammoncarbonat. Anscheinend wasserhaltig. F. unscharf unter 100°. In A., Essigäther und Chlf. sll., vorübergehend l. in Ä., l. in h. Bzl., scheidet sich als Gallerte ab. Die Base krystallisiert nicht leicht. $C_{19}H_{18}O_3N_2 \cdot HCl + 3H_2O$ (bei 100° $1H_2O$); farblose, glänzende Blättchen aus verd. Salzsäure. — *Tetrahydroapocinchen*, $C_{19}H_{22}ON$, entsteht als in Ä. l. Harz aus Apocinchen durch Zinn und Salzsäure (D. 1,19), Aufnehmen der Salze in Chlf. und Zerlegen mit NH_3. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid Diacetyltetrahydroapocinchen, $C_{23}H_{27}O_3N = C_{19}H_9N(C_2H_3O)O(C_4H_9O)$. Farblose Nädelchen aus sd. A. F. 133—135°. In Chlf. sll., in A., Ä., Bzl. ll., wl. in Lg. Wird durch SS. und Alkalien leicht verseift unter B. einer Base vom F. 40—50°. Die Kalischmelze liefert keine faſsbaren Produkte, ebenso die Überführung in den Phosphorsäureester und darauffolgende Oxydation.

Oxydationsprodukte des Apocinchens. Aus den Prodd. der Oxydation des Äthylapocinchens mit verd. Salpetersäure lieſs sich neben Äthylapocinchensäure eine neutrale Substanz durch Wasserdampfdestillation isolieren: *γ-Chinolinaldehyd*, $C_{10}H_7ON = C_9H_6N \cdot CHO$. Farblose Nädelchen aus h. W. F. 101—102°. Durch ammoniakalische Silberlsg. entsteht Cinchoninsäure. $(C_{10}H_7ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$; orangegelbes Krystallpulver aus verd. Salzsäure. — *Äthylapocinchen* wird durch Braunstein oder Bleisuperoxyd in schwefelsaurer Lsg. oxydiert zu *Ketoäthylapocinchen*, *Äthylapocinchensäure* und das *Lakton* der *Äthylapocinchenoxysäure*. *Ketoäthylapocinchen*, $C_{21}H_{21}O_2N = C_9H_6N \cdot C_6H_2(OC_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot C_2H_5$. Farblose Wärzchen aus Ä.-Lg. F. 104—106°. In W. swl., in Lg. wl., in A. und Ä. ll. Durch Bromwasserstoffsäure (D. 1,49) erhält man beim Kochen *Homoapocinchen* und Essigsäure. (Analog entsteht aus *p-Amidoacetophenon* mit Bromwasserstoffsäure bei 200—210° *Anilin* u. Essigsäure.) Sulfat, scheidet sich aus verd. Schwefelsäure gelatinös aus. Platinsalz, feine, verfilzte Nädelchen. — *Oxim des Ketoäthylapocinchens*, $C_{21}H_{22}O_2N_2$. B. Durch salzsaures Hydroxylamin in sd. A. Krystalle aus verd. A. F. 181—184°. In A. ll., in Ä. u. Natronlauge wl. — *Lakton der Äthylapocinchenoxysäure*, $C_{20}H_{17}O_3N =$

$$C_9H_6N \cdot C_6H_2(OC_2H_5)\left\langle\begin{matrix}CO \\ CH-CH_3\end{matrix}\right\rangle O$$

· Entsteht auch aus Äthylapocinchensäure durch MnO_2 u. H_2SO_4. Farblose Kryställchen aus Methylalkohol. F. 212—213°. In W., Ä., Lg. wl., in h. A. zl. In Soda und Natronlauge unl., wird es durch sd. alkoh. Alkalien aufgespalten zu den ll. Salzen der Oxysäure. Giebt mit HCl, HBr, H_2SO_4 gut krystallisierende Salze. Durch sd. Bromwasserstoffsäure entsteht das *Lakton* der *Apocinchenoxysäure*, $C_{19}H_{13}O_3N =$

$$C_9H_6N(OH)\left\langle\begin{matrix}CO \\ CH-CH_3\end{matrix}\right\rangle O$$

, als bromwasserstoffsaures Salz, das mit $NaHCO_3$ zerlegt wird. Farblose, verfilzte Nädelchen aus A. Sintert bei 260°; F. 274°. In Ä. wl., in sd. W. l., in sd. A. ll. In Alkalien ll.;

wird es bei längerem Stehen damit gespalten unter Bildung der Salze der Oxysäure. Das *Lakton* der *Äthylapocinchenoxysäure* liefert mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor *Homapocinchen*, $C_9H_6N \cdot C_6H_3(OH) \cdot C_2H_5$. Die meisten Oxydationsmittel reagieren nicht; mit Brom und Natronlauge erhält man: *Chinolinphenetoldicarbonsäure*, $C_{19}H_{15}O_5N = C_9H_6N \cdot C_6H_2(OC_2H_5)(CO_2H)_2$. Isoliert durch das salzsaure Salz, das mit W. dissociiert. Krystalle aus verd. A. F. ca. 236° unter Zers. In W., Bzl., Chlf. swl. $C_{19}H_{13}O_5NNa_2$; farblose Krystallkrusten aus A.; ll. in W. $C_{19}H_{13}O_5NK_2$; seidenglänzende Nadeln aus A. Das Ammonsalz dissociiert durch sd. W. $C_{19}H_{13}O_5NAg_2$; zwl. Nd. — *Anhydrid der Chinolinphenetoldicarbonsäure*, $C_{19}H_{13}O_4N = C_9H_6N \cdot C_6H_2(OC_2H_5)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$. B. Durch sd. Acetylchlorid u. Aufnehmen in Chlf. Feine, verfilzte Nadeln aus Essigester. F. 210—211°. Liefert, mit Resorcin verschmolzen, einen fluoresceïnähnlichen Farbstoff. Die Dicarbonsäure wird durch Chromsäuregemisch zu Cinchoninsäure oxydiert; durch sd. Bromwasserstoffsäure entsteht Homoapocinchensäure. Das Silbersalz liefert bei 280—290° in geringer Menge *Phenetolchinolin*; F. unscharf bei 80°; das Nitrat krystallisiert.

Homoapocinchen, $C_9H_6N \cdot C_6H_3(OH) \cdot C_2H_5$, Darst. am besten aus dem Lakton der Äthylapocinchenoxysäure mit rauch. Jodwasserstoffsäure u. rotem Phosphor bei 100°. Die Oxydation des sauren Phosphorsäureesters liefert nur wenig Homoapocinchensäure. Läfst sich glatt veräthern zu *Äthylhomoapocinchen*, $C_9H_6N \cdot C_6H_3(OC_2H_5) \cdot C_2H_5$; isoliert durch das gelbe, wl. Sulfat. Dieses giebt, mit verd. Salpetersäure gekocht, neben einer wl. *Säure* (F. 236°) ein aus A. in Nädelchen ausfallendes *Nitroderivat* (?), F. 118°. Mit Braunstein und Schwefelsäure erhält man Ketoäthylhomoapocinchen u. Äthylhomoapocinchensäure, die durch ihr wl. Sulfat abgetrennt wird. *Ketoäthylhomoapocinchen*, $C_{19}H_{17}O_2N = C_9H_6N \cdot C_6H_3(OC_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Wird aus der filtrierten Oxydationsflüssigkeit mit Soda abgeschieden. Farblose Krystalle aus Ä., F. 107—109°. In A. und Ä. ll., in Lg. wl., in W. swl. $(C_{19}H_{17}O_2N) \cdot H_2PtCl_6$, lange, rötlichgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus verd. Salzs., F. 248°. Reagiert nicht mit ammoniakalischem Silberoxyd und mit alkal. Kali. — *Phenylhydrazon*, $C_{25}H_{23}ON_3$. Schwach gelbliche Krystalle aus A., F. 220°; wl. — Ketoäthylapocinchen liefert in Methylalkohol mit Jod Jodoform u. *Äthylhomoapocinchensäure*, $C_{18}H_{15}O_3N = C_9H_6N \cdot C_6H_3(OC_2H_5) \cdot CO_2H$, die fast quantitativ durch Bromnatronlauge erhalten wird. Krystalle aus A., F. 253—254°. In W. swl. In h. verd. Mineralsäuren l., die Salze krystallisieren gut. Ist in Natriumbicarbonat u. kohlensaurem Ammon ll. $C_{18}H_{14}O_3NAg$; wl. beständiger Nd. Die S. spaltet, mit Bromwasserstoffsäure gekocht, Bromäthyl, aber nicht CO_2 ab unter B. von *Homoapocinchensäure*, $C_{16}H_{11}O_3N = C_9H_6N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$, welche auch aus Chinolinphenetoldicarbonsäure durch sd. Bromwasserstoff entsteht. Flockige Fällung aus der Sodalsg. durch Essigsäure, F. über 290°. Das fast unl., farblose Silbersalz, $C_{16}H_{10}O_3NAg + H_2O$, liefert bei der Dest. mit Zinkstaub neben etwas alkaliunl. Produkt (γ-Phenylchinolin?) reichliche Mengen von *γ-Phenolchinolin*, F. 208°.

Chinolinphenetol, $C_9H_6N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$. B. Aus äthylhomoapocinchensaurem Silber bei 280—290°. Reinigung durch das citronengelbe Nitrat, das mit Soda zers. wird. Farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus verd. A., F. 80—81°. In W. swl., in A., Ä., Lg. ll. Pikrat, F. 201—202°. Bromwasserstoffsäure spaltet beim Kochen zu *Chinolinphenol*, $C_{15}H_{11}ON = C_9H_6N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Abgeschieden durch Ammoncarbonat, F. 207—208°. In Alkalien gelb l. Die Salze mit SS. sind gelb, krystallisieren gut und sind in der Kälte wl. $C_{15}H_{11}ON \cdot HCl$; F. 260°. $C_{15}H_{11}ON \cdot HBr$, federartig angeordnete Krystalle; F. 274°. $(C_{15}H_{11}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$.

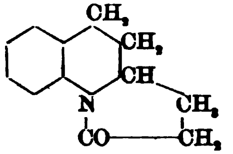
Apochinen, $C_{19}H_{19}NO_2 = C_9H_5(OH)N \cdot C_{10}H_{12} \cdot OH$. B. Aus Chinen (durch das wl. saure Tartrat gereinigt) durch sd. Bromwasserstoffsäure. Weifse Krystalle aus

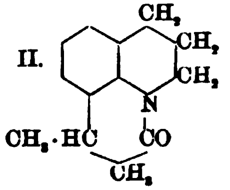
verd. A., F. 246—248°. Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak auf 240—250° geht es über in *Bz-3-amidoapocinchen*, $C_{19}H_{20}ON_2$ = $H_2N \cdot C_9H_5N \cdot C_{10}H_{12} \cdot OH$. Krystalle aus A., F. 229—230°. Chlorhydrat, goldgelbe Kryställchen aus verd. Salzsäure. — *Bz-3-amidoäthylapocinchen*, $C_{21}H_{24}ON_2$ = $NH_2 \cdot C_9H_5N \cdot C_{10}H_{12} \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Durch sd. alkoh. Kali und C_2H_5J. Wenig gefärbte Kryställchen aus verd. A., F. 148—150°. In organischen Mitteln aufser Lg. ll. SS. lösen mit gelber Farbe; Natronlauge löst nicht. Bz-3-amidoapocinchen liefert beim Diazotieren und Kochen mit A. u. Kupferpulver *Apocinchen*, das auch durch die *Acetylverbindung*, $C_{21}H_{21}O_2N$, identifiziert wurde.

Dihydrocinchen, $C_{19}H_{22}N_2$, entstammt dem *Cinchotin* (Dihydrocinchonin, $C_{19}H_{24}ON_2$) und findet sich in den Mutterlaugen des Apocinchens. Gereinigt durch das wl. saure Tartrat. Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 145°. Wird beim Kochen mit Bromwasserstoffs. nicht unter Ammoniakbildung gespalten, sonst dem Cinchen sehr ähnlich. $C_{19}H_{22}N_2 \cdot H_2PtCl_6$; gelbrote, mkr. Täfelchen, F. 265°; swl. Phosphorsäure von 25%, spaltet beim Kochen zu Lepidin und *Cincholoipon*, $C_9H_{17}O_2N$. (Wird fortgesetzt.) (J. pr. Chem. [2] **61**. 1—46. 11/1. [24/10. 1899.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissenschaften.) RASSOW.

Wilhelm Koenigs, *Über Tetrahydro-α-chinolylpropionsäure*. Die aus dem Kondensationsprod. des Chinaldins mit Chloral, der Verb. $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$, durch Kochen mit alkoh. KOH entstehende α-Chinolylakrylsänre, $C_9H_6N \cdot CH : CH \cdot COOH$ (EINHORN, LEHNKERING, LIEBIG's Ann. **246**. 164; v. MILLER, SPADY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 3402), giebt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. oder mit Zinn in salzs. Lsg. *α-Chinolylpropionsäure*, $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, bezw. bei energischer und andauernder Einw. der reduzierenden Agenzien eine Verbindung $C_{12}H_{13}NO$, welche EINHORN und SHERMAN (LIEBIG's Ann. **287**. 26; C. **95**. II. 645) für *α-Chinolylpropylalkohol*, $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, hielten. — Wie die folgenden Versuche zeigen, ist diese Auffassung jedoch nicht zutreffend und die Substanz vielmehr das isomere *innere Anhydrid der Tetrahydro-α-chinolylpropionsäure* (I.). — Die α-Chinolylpropionsäure vom F. 123°, welche EINHORN und SHERMAN durch kurzes Erwärmen der Chinolylakrylsäure mit Sn und HCl gewannen, bildet sich mit guter Ausbeute, wenn man 10 g S. mit 40 ccm Eg., 70 ccm rauchenden HJ und 2 g amorphen Phosphor 10 Stunden kocht. — Die *Tetrahydro-α-chinolylpropionsäure*, $C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, erhält man am besten durch Eintragen von 50 g Na in eine h. Lsg. von 5 g α-Chinolylakrylsäure in 500 ccm abs. A. — Diese S., deren Salze wenig Neigung zum Krystallisieren zeigen, ist durch die Leichtigkeit charakterisiert, mit welcher sie in das Anhydrid I übergeht. Zerlegt man z. B. das hellgrüne, amorphe, kl. Cu-Salz unter k. W. mit H_2S und dampft ein, so erhält man das Anhydrid, ebenso, wenn man mit verdd. Mineralsäuren erwärmt. Beim Zufügen von Essigs. zur konz. Lsg. des Na-Salzes schied sich die freie S. als Harz ab; in verdd., wss. oder minerals. Lsgg. rufen $FeCl_3$ u. $K_2Cr_2O_7$ dunkelrote Färbungen hervor; in konzz. Lsgg. entsteht durch das Chromat ein schmutzig dunkelroter Nd. — Die *Nitrosotetrahydro-α-chinolylpropionsäure*, $C_9H_9N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, wurde durch Zufügen verd. Schwefelsäure zur eisgekühlten, mit $NaNO_2$ versetzten Lsg. des Na-Salzes der S. dargestellt; glänzende Prismen aus Ä. oder A., Täfelchen aus verd. A., F. 116—117° unter Gasentw.; ll. in A., Bzl.; wl. in Lg., W. — Ca-Salz. Krystallwärzchen aus konz. wss. Lsg. — Kupfersalz. Grünliche Flecken. — Ag-Salz. Weifser flockiger Nd., der sich beim Erwärmen rasch schwärzt. — Das sehr schwach basische Nitrosamin l. sich in k., konz., wss. oder alkoh. Salzsäure mit intensiv roter Farbe, wahrscheinlich unter Wanderung der NO-Gruppe an das p-Kohlenstoffatom des Benzolkernes, entsprechend der von O. FISCHER und HEPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1251) konstatierten Umlagerung des Nitrosotetrahydrochinolins. — Das *Anhydrid*

der *Tetrahydro-α-chinolylpropionsäure* (I.) entsteht sehr leicht, wenn man die bei der Reduktion der α-Chinolylakrylsäure mit Na u. A. resultierende alkal. Fl. mit Salzsäure erwärmt; in Alkalien, Soda und verdd. SS. kl. Nädelchen aus Lg., die bei 115—116° schm. und ganz der von Einhorn und Sherman für den „α-Chinolylpropylalkohol" gegebenen Beschreibung entsprachen. Durch Zufügen von gepulvertem $K_2Cr_2O_7$ zur Lsg. in konz. Schwefelsäure entsteht eine violette Färbung. Durch 24-stündiges Kochen mit Na u. A. wird das Anhydrid zur S. aufgespalten. — Einhorn und Sherman geben an, daſs sie bei der Oxydation ihres „Chinolylpropylalkohols" mit $KMnO_4$ in verd. schwefels. Lsg. 40% der Theorie an Chinolylpropionsäure erhielten; der Vf. konnte bei Wiederholung dieses Versuchs keine höhere Ausbeute als 5% erzielen, was mit der Erfahrung gut übereinstimmt, daſs hydrierte Chinolinbasen von $KMnO_4$ meist tiefergreifend verändert werden.

I. 

II. 

Das Anhydrid der Tetrahydro-α-chinolylpropionsäure zeigt in den oben erwähnten Farbrkk. und im Verh. gegen Alkali eine weitgehende Analogie mit dem *Strychnin* (Tafel, Liebig's Ann. **301**. 285; C. **98**. II. 718), welches ja wahrscheinlich ebenfalls einen N-acylierten Tetrahydrochinolinrest enthält. Es wurde deshalb die physiologische Wirkung des Anhydrids geprüft; es ergab sich ein negatives Resultat, das jedoch durch die äuſserst geringe Löslichkeit der Verb. in W. verschuldet sein kann. — Das Anhydrid I. ist eine Kombination eines Tetrahydrochinolin- mit einem Pyrrolidonrest; in gewisser Beziehung zu ihm stehen deshalb die Ketojulolidinderivate, z. B. das γ-Methyl-α_1-ketojulolidin (II.) von Reissert (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 108; C. **92**. I. 317), welche einen mit einem Piperidonrest kombinierten Tetrahydrochinolinkern enthalten. Da nach Schotten das Piperidon ähnlich, doch weit schwächer, als das Strychnin wirkt, so wäre es möglich, daſs auch die Julolderivate giftig sind; Angaben hierüber, sowie auch über die physiologische Wirkung des Pyrrolidons, liegen jedoch noch nicht vor. — Am Schluſs seiner Abhandlung stellt Vf. Untersuchungen darüber in Aussicht, welche Carbonsäuren hydrierter Pyridin- und Pyrrolderivate analog der Tetrahydro-α-chinolylpropionsäure der Anhydrisation fähig sind; speziell kommen hier p-ständige, in verschieden langen Seitenketten haftende Carboxylgruppen in Betracht. Im Gegensatz zur oben beschriebenen Tetrahydro-α-chinolylpropionsäure scheint die isomere γ-Verb. keine Neigung zur B. eines inneren Anhydrids zu besitzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 218—28. 22/1. [10/1.] Chem. Lab. der K. Akad. der Wiss. München.) Stelzner.

L. Maillard, *Über ein krystallisiertes Fibrin.* Die von Dzierzgowski (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 65; C. **99**. II. 559) gegen die früheren Unterss. des Vf.'s (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 373; C. **99**. I. 694) erhobenen Einwände sind insofern berechtigt, als das kryst. Fibrin sicher Calciumpalmitat und -stearat in geringer Menge enthält. Die Umwandlung des kryst. Fibrins in eine amorphe Substanz bei längerem Kochen mit A. und bei der Einwirkung von HCl ist nicht überraschend. Genaue, mikroskopische Studien des kryst. Fibrins vor und nach der Einw. von HCl veranlassen den Vf. aber, an der Existenz eines Fibrins festzuhalten, welches die Struktur u. alle den krystallinischen Zustand charakterisierenden Eigenschaften besitzt, wenn dasselbe auch nicht die geometrischen Konturen groſser Krystalle aufweist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 192—94. [22/1.*] Nancy. Mediz. Fakultät.) Hesse.

Physiologische Chemie.

M. Tswett, *Das Chloroglobin.* Vf. wurde durch die bisherigen Unterss. über die chem Konstitution des grünen u. des gelben Farbstoffes der Pflanzen veranlafst, der Frage näher zu treten, ob das Carotin und das Chlorophyll nicht chromophore Teilmoleküle einer komplizierteren, vielleicht eiweifsartigen Substanz sind. Dank einer neuen mikrochem. Methode hat Vf. aus verschiedenen Pflanzen eine grüne Verb. isoliert, die ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften nach sich den Eiweifsstoffen anzuschliefsen scheint. Vf. nennt diese Verb. Chloroglobin. Für die Unterss. benutzte Vf. I. das mikrochemische Verhalten, beruhend auf der Fähigkeit einer konz. Resorcinlsg., das Cytoplasma der lebenden Pflanzenzelle augenblicklich zu lösen, wogegen sich die Chlorophyllkörper zu grofsen hyalinen halbflüssigen MM) zusammenballen, nachdem sich aus ihnen grüne Tropfen abgesondert haben. Mit etwas Ammoniak versetzte Resorcinlsg. löst die Chloroplasten auf und den ganzen Farbstoff der Zelle, das Chloroglobin dagegen fliefst zu einer grofsen Kugel zusammen, so dafs man in dem Zelllumen nur die durchscheinenden Chloroglobintropfen u. das etwas verschwommene Bild des Zellkernes erblickt. Wird nun mit W. oder Glycerin schnell gewaschen, so wird das ungefärbte Plasma niedergeschlagen, das Chloroglobin verliert seinen flüssigen Aggregatzustand, u. die grünen Tropfen werden zu dunklen Klumpen. Die Bereitung der mikrochemischen Präparate geschieht mit einer Lsg. von 120 Gewtln. des reinen Resorcins in 100 Gewtln. dest. W. unter Zusatz von einigen Ammoniumcarbonatkrystallen. — Wie Resorcin verflüssigt auch eine konz. Chloralhydratlsg. das Chloroglobin. Neutrale Resorcinlsg. zersetzt es nach einigen Stdn. unter Abscheidung von Carotinkrystallen u. kleinen grünen Körnchen. Lsgg. von NaCl und $MgSO_4$ wirken auf das Chloroglobin nicht ein, K_2HPO_4 (10%ig.) bewirkt Aufquellen, ebenso K_2CO_3, letzteres zugleich eine Zers. Alkalien und SS., Hypochlorite quellen oder zers. das Chloroglobin; die Fällungsmittel für Eiweifsstoffe wirken auch auf das Chloroglobin ein, so dafs dieses in Resorcinlsg. nicht mehr quillt. Es speichert, wie die Proteïnsubstanzen, Farbstoffe auf. In W. ist das Chloroglobin unl., dagegen l. in starkem A., 30—40%ig. A. l. davon nur etwas auf, wobei sich zugleich Carotinkrystalle ausscheiden. Vf. führt des weiteren verschiedene andere mikrochemische Methoden zum Nachweis des Chloroglobins an, die aber mehr oder weniger dem Resorcinverf. nachstehen.

II. Makrochemische Methode. Da das in der Zelle isolierte Chloroglobin in A. l. ist, so mufs dieser Farbstoff sich in gewöhnlichen Chlorophyllextrakten finden. In der That giebt der Rückstand eines solchen alkoh. Auszuges alle für das Chloroglobin charakteristischen mikrochem. Rkk. Setzt man der alkoh. Lsg. W. zu, so erhält man das Chloroglobin als äufsert feinen Nd., der, besonders gut nach Zusatz von 20%ig. A., durch eine Thonzelle filtriert werden kann. Aus allen seinen Verss. zieht Vf. den Schlufs, dafs im lebenden Protoplasma das Chlorophyll u. das Carotin als Teilmolekel einer komplizierteren Verb. fungieren. In dieser Verb., dem Chloroglobin, sind die beiden Pigmente einer näher zu bestimmenden, farblosen Substanz associiert, welche Vf., zum Andenken an Pringsheim, *Hypochlorin* zu nennen vorschlägt. Der Farbstoff oder das Chloroglobin zeigt die Eigenschaften der Albuminoïde, etwas seltsam ist seine Löslichkeit in A., Bzl. u. Ä. Übrigens kennt man in Chlf. und Ä. l. Hämoglobine, ebenso wie Gliadin, Mucedin und auch nach Krauch die Eiweifssphäroiden der Phytolaccablätter in A. l. sind. (Bot. Centr.-Bl. **81**. 81—87. Januar. St. Petersburg.) Proskauer.

L. Marchlewski, *Schlufsbemerkungen zu den Arbeiten von Bode und Kohl über Chlorophyll.* Speziellere Ausführung der Angriffe des Vf.'s (Seite 45) auf die Aus-

führungen von Bode und Kohl. Das Spektrum des alkoh. Blätterauszuges, der unverändertes *Chlorophyll* enthält, giebt die Bänder des reinen Chlorophylls, wenn auch vielleicht etwas modifiziert. Da die Unterss. dieses Spektrums und der der Chlorophyllderivate in nicht dissociierend wirkenden Mitteln vorgenommen wird, darf man nicht von Ionenspektren reden. — *Chlorophyllan* ist ein Gemisch von *Phylloxanthin* und *Phyllocyanin*. — Chlorophyll ist ein Lecithin, der gefärbte Komplex ist ein Bestandteil des Lecithinmoleküls. (J. pr. Chem. [2] **61**. 47—63. 11/1. [August 1899.] Manchester.) Rassow.

E. Bachofen, *Aschenanalyse einer Kokosnufs*. Um die Verteilung der einzelnen Mineralbestandteile verfolgen zu können, hat Vf. von sämtlichen Teilen ein und derselben Kokosnufs Aschenanalysen gemacht. Die Frucht von Kokos nucifera besteht aus der äufseren faserigen Umhüllung „Husk", der eigentlichen harten Fruchtschale, der das Kokosfett enthaltenden Kopprah und der das Innere füllenden Kokosmilch. Die Analyse ergab:

	Husk	Innere Schale	Kopprah	Milch
Gewicht	1,226 kg	0,248 kg	0,397 kg	0,269 kg
Gewicht in % der Nufs	57,28%	11,59%	18,54%	12,58%
Prozente Reinasche . .	1,63	0,29	0,79	0,38
SiO_2	8,22	4,64	1,31	2,95
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,54	1,39	0,59	Spur
CaO	4,14	6,26	3,10	7,43
MgO	2,19	1,32	1,98	3,97
K_2O	30,71	45,01	45,84	8,62
Na_2O	3,19	15,42	—	—
NaCl	45,95	15,56	5,01	26,32
KCl	—	—	13,04	41,09
P_2O_5	1,92	4,64	20,33	5,68
SO_3	3,13	5,75	8,79	3,04
Trockensubstanz . . .	34,44	84,80	47,20	—
$NaClNH_3$ in feuchte Subst.	0,167	0,122	0,612	—

Aus diesen Daten rechnet Vf. die Mineralbestandteile auf die Kokosnufs um u. stellt sie tabellarisch in Grammen angegeben zusammen. (Chem.-Ztg. **24**. 16. 10/1. Colombo-Ceylon.) Woy.

A. J. J. Vandevelde, *Untersuchungen über Plasmolyse; Bestimmung der Giftigkeit von Alkoholen*. Vf. untersuchte den Einflufs, welchen die verschiedenen Alkohole auf die lebende Pflanzenzelle ausüben, und zwar wählte er als Versuchsobjekt die anthocyanreichen Zellen einer roten Zwiebel, welche die Erscheinungen der Plasmolyse leicht erkennen lassen und damit zeigen, ob die Pflanzenzelle lebend oder abgestorben ist. Es zeigte sich folgendes: Bei den einatomigen Alkoholen steigt die Giftigkeit mit dem Molekulargewicht. So ist Amylalkohol ungefähr doppelt so giftig, als Isobutylalkohol, und viel giftiger als Äthylalkohol. Im allgemeinen sind sie ungefähr noch einmal so giftig, wenn sie in W. gel. sind, als ohne Verdünnung. Normalpropylalkohol ist giftiger als Isopropylalkohol. Ältere Zellen sind etwas widerstandsfähiger gegen Alkohole als jüngere. (Handelingen v. III. Vlammsch Natuur-en Geneeskündig Congres. Antwerpen. 24/9. 1899; Sep. v. Vf.) Muhlert.

Max. Oker-Blom, *Tierische Säfte und Gewebe im physikalisch-chemischer Beziehung. I. Die elektrische Leitfähigkeit des Blutes*. Vf. setzt die Leitfähigkeit des Blutserums = 1 u. nennt die auf diese Einheit bezogene Leitfähigkeit die physiologische Leitfähigkeit. Er bestimmt die elektrische Leitfähigkeit für defibriniertes Rinderblut bei 25° als 52,50—70,89, für dessen Serum als 114,40—131,08, für defibriniertes

Schweineblut als 44,49—51,51 und für dessen Serum als 119,34—126,77. Hieraus folgt, daſs die Leitfähigkeit der Blutkörperchen fast gleich Null ist. Selbst wenn die Leitfähigkeit der Blutkörperchen gleich Null gesetzt wird, erklärt sich die groſse Differenz zwischen der Leitfähigkeit des Blutes u. des Serums nicht, wenn im Blute 45 % Blutkörperchen angenommen werden. Durch Verdünnen von Serum oder Blut mit W. steigt die physiologische Leitfähigkeit viel schneller als die Leitfähigkeit der 0,7 %ig. Kochsalzlsg. bei den entsprechenden Verdünnungen. Beim Verdünnen mit W. wird der die Leitfähigkeit der Elektrolyte beeinträchtigende Einfluſs der Nichtelektrolyte, Eiweiſskörper etc., verringert. Ferner werden durch das Verdünnen mit W. hydrolytische Spaltungen organischer Verbb. und des Natriumcarbonats bewirkt. Letzteres wird in NaOH u. $NaHCO_3$ um so mehr gespalten, je verdünnter die Lsg. ist.

Durch Erhöhung der Temperatur zwischen 20 und 40° steigt die Leitfähigkeit des defibrinierten Blutes mit der Temperatur. So stieg die Leitfähigkeit von Rinderblut bei Erhöhung der Temperatur von 20 auf 25, 30, 35, 40° von 49,25 auf 52,87; 57,38; 62,70 und 69,02. — Rinderblut, welches durch mehrtägiges Stehen dunkelrot, also sauerstoffarm geworden war, hatte dieselbe elektrische Leitfähigkeit als dasselbe Blut nach Schütteln mit Luft. (PFLÜGER's Arch. **79.** 111—45. 27/1. Willmanstrand. [Finnland.].) SIEGFRIED.

G. **Breustedt**, *Über die Isolierung von Glykogen aus Pferdefleisch und aus Fleischpräparaten.* Bezüglich der Unters. von Fleischpräparaten aus Pferdefleisch wird in erster Linie der Nachweis von Glykogen empfohlen. Da jedoch die übliche Bestimmungsmethode des Glykogens nach KÜLZ und BRÜCKE (vergl. PFLÜGER, PFLÜGER's Arch. **75.** 120; C. **99.** I. 1167) mit mancherlei Übelständen verknüpft ist, so hat Vf. eine andere Methode ausgearbeitet, welche auf der Schwerlöslichkeit des Glykogens in alkoh. KOH beruht (vgl. BUJARD, Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4.** 47; C. **97.** I. 671) und bessere quantitative Resultate giebt (ca. 80 %). Der Arbeitsgang ist folgender: 100 g der möglichst zerkleinerten, ev. durch wiederholtes Durchkneten mit w. PAe. entfetteten Fleischfabrikate werden mit 25 ccm W. und 100 ccm 95 %ig. A. angerührt u. mit 7 g KOH, wenn frisches Fleisch vorliegt, mit 10—15 g KOH, wenn es sich um geräuchertes oder ausgetrocknetes Fleisch handelt, auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Fleischfaser zerstört ist, was 20 bis 60 Min. in Anspruch nimmt. Die nach dieser Zeit erhaltene von gröberen unzers. Muskelfasern freie dünne Fl. wird mit 95 %ig. A. auf 350 ccm gebracht u. so lange bei ca. 40° stehen gelassen, bis sich ungel. Teile und Glykogen abgelagert haben. Man dekantiert dann durch Glaswolle u. wäscht den Rückstand zweimal mit 50—75 ccm 60 %ig. A. aus. Die dicke M. wird, nach Verjagen des A. auf dem Wasserbade, mit 25 ccm W. verd., mit HCl angesäuert u. mit BRÜCKE'schem Reagens (Kaliumquecksilberjodidlsg.) versetzt, bis kein Nd. mehr entsteht (Ausfällung von Eiweiſskörpern). Der Nd. wird abfiltriert und mit ca 25 ccm W., welche etwas HCl u. BRÜCKE'sches Reagens enthalten, nachgewaschen. Dann wird das Filtrat und Waschw. mit dem doppelten Volum 95 %ig. A. gefällt, der abfiltrierte Nd. in wenig h. W. gel., die k. häufig trübe Lsg. mit HCl angesäuert und behufs Fällung etwa noch vorhandener Eiweiſskörper mit einigen Tropfen obigen Reagens versetzt, nochmals filtriert und wieder mit dem doppelten Vol. A. ausgefällt. Der sofort abfiltrierte Nd. wird schlieſslich mit A. u. Ä. gewaschen und bei 110° getrocknet. Vorteil der neuen Methode ist raschere Zers. der Fleischfasern und Zeitersparnis.

Vf. hat ferner Versuche angestellt, ob sich in Dauerfleischpräparaten, besonders bei Ggw. von Stärke (z. B. bei Zusatz von stärkehaltigem Gewürz, wie Pfeffer) Pferdefleisch durch Bestimmung von Glykogen nach seiner Methode mit Sicherheit ermitteln läſst. Die diesbezüglichen Versuche (geräucherte Pferdefleischhaltige und gepfefferte Würste wurden nach 1, 2½ u. 6 Monaten untersucht) ergaben, daſs neben Glykogen

auch Stärke ausgeschieden wird. Eine befriedigende Trennung beider Substanzen (Versuche mit Essigs.) gelang nicht. Außerdem scheint das unbeständige Glykogen in Dauerwürsten schnell zu verschwinden, so daß in älteren Pferdefleischhaltigen Würsten häufig nichts oder wenig gefunden wird (geringe Mengen sind kein Beweis, weil Rindfleisch auch glykogenhaltig sein kann). Hiernach ist die Unters. auf Glykogen nach Vf.'s Methode nur bei stärkemehlfreien Fleischwaren zu empfehlen, während stärkehaltiges Fleisch nach dem Verf. von Bräutigam und Edelmann (Pharm. Centr.-H. **35**. 60; C. **94**. I. 485) trotz verschiedener Mängel mit W. zu extrahieren ist. (Arch. der Pharm. **237**. 637—59. 28/11. und 31/12. [23/10. 1899.] Braunschweig. pharm. chem. Lab. d. techn. Hochschule.) v. Soden.

S. **Cotton**, *Oxydation des Harns. Die Phenole u. das Indikan.* Beim Destillieren von normalem Harne mit Salpetersäure findet sich im Destillat der ersten Fraktion Benzoësäure; die nächstfolgenden Destillate enthalten Mononitrophenol. Im Destillationsrückstand soll nach Vf. ein Oxydationsprod. des Indikans vorhanden sein, obwohl seine Farbe bisher auf die Ggw. von Murexid schließen ließ. Das Harnindikan, welches bei der Oxydation das erwähnte Prod. liefert, fand sich in jedem normalen Harn der Fleisch- u. Pflanzenfresser, konnte aber weder in der Galle, noch in den Fäkalien nachgewiesen werden. Durch Konzentration des Harnes an der Luft wird die färbende Substanz zerstört. Die Mischung von Harn und Salpeters. nimmt schon in der Kälte eine rosa Färbung an, welche sich in der ersten Zeit der Dest. ebenfalls stärker bemerkbar macht, um später zu verschwinden. Um den intensivsten Farbenton zu erhalten, soll man die Verdampfung nur bis auf 60% bewirken. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 59—61. [26/12. 1899.]) Proskauer.

Mineralogische und geologische Chemie.

S. L. **Penfield**, *Graftonit, ein neues Mineral von Grafton, New-Hamshire, und dessen Verwachsung mit Triphylin.* Das Mineral wurde an der Südseite des Melvin Mountain, 5 Meilen von Grafton, gefunden und war in einer pegmatitischen Quarzfeldspatm., deren Feldspäte bis 4 Fuß Länge erreichten, unregelmäßig eingestreut. Vergesellschaftet mit ihm waren Beryll, schwarzer Turmalin, Almandin, Muskovit und Biotit. Die Graftonitkrystalle u. Fragmente solcher bestanden aus abwechselnd hellen und dunklen Lagen oder Lamellen. Beiderlei Substanz reagierte als Phosphat mit Eisen und Mangan als Basen, war durch die D. nicht trennbar, die lichte hatte nur Eisenoxydul, die dunkle hauptsächlich Eisenoxyd. An einem recht frischen Krystallstück stellte sich heraus, daß die hellen Lagen das neue Mineral Graftonit darstellen u. lachsfarben, im Dünnschnitt farblos sind, während die dunklen Lagen von Verwitterungsprodd. ursprünglich blaßgrünen Triphylins gebildet werden. Aus diesem Stück wurden beide Mineralien sorgfältig isoliert u. für Graftonit bei Härte 5 und Glasglanz D. 3,672 ermittelt, während der Triphylin D. 3,58 aufwies. Die Analysen lauten für Triphylin 1., für Graftonit 2.:

	P_2O_5	FeO	MnO	MgO	CaO	Li_2O	H_2O	Summe
1.	42,3	33,4	9,9	1,8	0,2	9,2	1,7	98,0
2.	41,20	30,65	17,62	0,40	9,23	0,33[1]	0,75	100,18.

[1]) Mit etwas Na_2O.

Die geringe Alkalienmenge im Graftonit mag von einer Triphylinbeimischung herrühren, so daß ersterem die Formel $R_3P_2O_8$ (R für die zweiwertigen Eisen, Mangan und Calcium) zukommt. Derselbe ist hiernach eines der wenigen bisher bekannten wasserfreien Phosphate (außer ihm noch Xenotim, Monazit u. die Triphylingruppe).

Vor dem Lötrohr wird der Graftonit dunkel und schmilzt zu einer schwach magnetischen Kugel, deren Magnetismus bei weiterem Erhitzen auf Kohle stärker wird, in Salzsäure löst er sich vollständig, giebt im Kolben wenig W. ab und beginnt bei Rotglut zu schmelzen. Er ist monoklin, doch waren die Flächen so mangelhaft, daſs 0,886 : 1 : 0,582, ac = 66° keinen Anspruch auf unbedingte Gültigkeit haben. Die Doppelbrechung ist nicht sehr stark und positiv. Die Zwischenlagerung des Triphylins erfolgt allemal parallel dem Klinopinakoid {010} des Graftonits, doch sind die Verwachsungsflächen uneben, undulatorisch; da nun im polarisierten Licht beide Mineralien auch nicht gleichmäſsig auslöschen, so ist beim Triphylin die Anwachsfläche sicher kein Pinakoid. Vf. macht wahrscheinlich, daſs Triphylinindividuen in Zwillingsstellung mit Domaflächen an Pinakoidflächen des Graftonits gewachsen sind. (Am. J. Science, Silliman [4] **9.** 20—32. Sheffield Scientific School of Yale University.) Hazard.

R. A. Daly, *Eine neue Hornblendevarietät.* Da die Hornblende von Philipstad anormale Ätzfiguren aufwies, wurde sie einer genauen Unters. unterworfen. Es wurden beobachtet: {110}, {010}, {100}, {130}, {011} (nach Tschermak's Aufstellung). Die Flächen *m* sind gewöhnlich gestreift. Es herrscht schwache, negative Doppelbrechung, aber sehr starker Pleochroismus. D_{18}. 3,275. Zus.:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühv.	Summe
45,20	0,84	7,34	7,55	15,80	1,52	12,30	8,40	0,80	0,37	0,70	100,82

Die Analyse führt nicht auf eine einfache Formel und stimmt namentlich im Verhältnis der Oxyde schlecht mit Rammelsberg's Angabe überein. Vor allem fällt das reichliche FeO auf, nach dem sich das Mineral dem Hastingit nähert. Im Vergleich zu allen anderen Hornblenden kommen der von Philipstad ein besonderer Winkel der optischen Axen (gegen 50°), ein besonderer Pleochroismus (m_p = braungrün, n_m = tief gelbgrün, n_g = tief blaugrün), eine sehr deutliche zonare Struktur und anormale Ätzfiguren mit Fluſssäure auf den Flächen {110} und dem Klinopinakoid zu. Vf. schlägt vor, diese eigentümliche Varietät mit dem Namen *Philipstadit* zu belegen. (Bull. Soc. franc. Minéral. **22.** 144—49.) Hazard.

H. Smith, *Rafaëlit* und *Paralaurionit.* Rafaëlit ein Bleioxychlorür bildet in Form kleiner Nadeln eine Art Kruste über Bleiglanz, Quarz und Cölestin. Er ist monoklin (0,9034 : 1 : 1,2036, ac = 117° 13′) mit {100}, {001}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{1}$02}, {$\bar{2}$01}, {$\bar{3}$01}, {$\bar{1}$03}, {201}, {110}, {130}, {010}, {132}, {432}. Die nach der Orthodiagonale gestreiften Krystalle sind violettrot und diamantglänzend. Das Mineral wurde in der Mine San Rafaël, Sierra Gorda, Chile, gefunden. — Der *Paralaurionit* von Laurium bildet Prismen oder Tafeln, die z. T. mit Laurionit oder Fiedlerit verwachsen sind. Er besitzt dieselbe Zus. wie der Laurionit, aber andere Krystallform, indem er monoklin, durch Zwillungsbildung oft pseudorhombisch ist. (0,8811 : 1 : 0,6752, ac = 117° 13′, {100}, {110}, {001}, {10$\bar{1}$}, {20$\bar{1}$}, {40$\bar{1}$}, {60$\bar{1}$}, {111}.) Zus.:

Pb	Cl	H_2O	O (a. d. Diff.)	$D.^{18}$
78,1	14,9	3,4	3,6	6,05.

Das W. geht bei 180° weg (beim Laurionit bei 142°). — Durch den Vergleich der Winkel kommt Vf. zu der Meinung, daſs Rafaelit u. Paralaurionit identisch sein können und sich bloſs durch die Farbe unterscheiden. (Mineralogical Magazine **12.** 102. 183; Bull. Soc. franç. Minéral. **22.** 151—52. 158.) Hazard.

A. Hutchinson, *Stokesit.* Bis jetzt liegt bloſs ein einziger aus Cornwall stammender Krystall, der orthorhombisch ({010}, {121}) und nach {010} sowie {110} spaltbar ist, vor. $D.^{22}$ 3,185. Härte gleich der des Feldspats. Es ist ein hydratisches

Natriumcalciumsilikat mit bis 6 % Zinn, das Kieselsäure zu ersetzen scheint, vor dem Lötrohr ist es unschmelzbar u. verliert W., in konz. Salzs. ist es unl. (Philos. Mag. nov. **1899**. 480; Bull. Soc. franç. Minéral. **22**. 152—53.) HAZARD.

A. F. Rogers, *Cuprogoslarit*. Dieses Mineral ist eine Art Zinksulfat, welche die Wände der Zinkmine von Galena (Cherokee Co., Kansas) überkrustet. Es ist grünlichblau und durchsichtig. Nach der Analyse enthält es 12,48 % Kupfersulfat.

ZnO	CuO	FeO	H_2O	SO_3	Unl.	Summe
23,83	6,68	0,13	41,76	27,02	0,58	100,00.

(Kansas University Quart. **1899**. 105—6; Bull. Soc. franç. Minéral. **22**. 157.) HAZARD.

G. T. Prior und **L. J. Spencer**, *Identität von Binnit und Tennantit*. Die krystallographische und chemische Unters. hat gezeigt, dafs sich der Binnit nicht wesentlich vom Tennantit unterscheidet. Die Binnitkrystalle vom Binnenthal besitzen die nämliche Symmetrie wie die Tennantite von Cornwall, nur sind sie glänzender u. flächenreicher. (Mineralogical Magazine **12**. 184; Bull. Soc. franç. Minéral. **22**. 158.) HAZARD.

C. Engler, *Zur Geschichte der Bildung des Erdöls*. Der Vf. giebt zwar zu, dafs sich unter besonderen Verhältnissen auch aus pflanzlicher Substanz, speziell Pflanzenfetten, oder aus dem Öl der Diatomeen im Sinne der von WITT (PROMETHEUS, **1894**. 366), STAHL (Chem.-Ztg. **23**. 144; C. **99**. I. 801) und neuerdings (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2940; C. **99**. II. 1138) von KRÄMER und SPILKER ausführlich begründeten Ansichten Petroleum gebildet haben hann, verteidigt dann aber, unter Anführung zahlreicher geologischer und chemischer Gründe, die von ihm schon seit 10 Jahren vertretene Theorie, dafs die hauptsächlichste Quelle für das Erdöl die marine Fauna, speziell das aus niederen tierischen Gebilden bestehenden Plankton der Meere, gewesen ist. Er erinnert an die Berechnungen SZAJNOCHA's, aus denen hervorgeht, dafs zur B. relativ grofser Mengen Petroleum nur verhältnismäfsig kleine Quantitäten Tiersubstanz erforderlich sind, und schildert dann die Bedingungen, unter welchen im Laufe vieler Jahrtausende die Umwandlung der Tierleichen in Petroleum sich vollzogen haben mag. — Es giebt zahlreiche Umstände, welche ein plötzliches Zugrundegehen einer reichen marinen Fauna veranlassen können, z. B. die vulkanische Thätigkeit des Meeresbodens; in den meisten Fällen dürften jedoch sich immer wiederholende Ereignisse die Ansammlung der Kadaver an bestimmten Stellen der Meere veranlafst haben; hier wären in erster Linie die Meeresströmungen zu nennen, ferner das Eindringen von stark salzhaltigen in süfses W. und umgekehrt, wodurch kontinuierlich an gewissen Stellen der Ozeane der Tod auch der gröfseren Meeresbewohner verschuldet wird. Letztere Erscheinung läfst sich zu unserer Zeit noch im Schwarzen und Roten Meere verfolgen. Wie ANDRUSSON gezeigt hat, sind die sog. azoischen, sehr tiefen u. von keiner Strömung durchzogenen Stellen des ersteren so reich an H_2S, dafs alle Lebewesen, welche in deren Bereich kommen, alsbald zu Grunde gehen. Da ferner das Schwarze Meer nur halb so salzreich ist, wie das Mittelländische, so sterben die zahlreichen Organismen, welche infolge von Niveaudifferenz durch einen ununterbrochenen Strom vom Mittelländischen in das Schwarze Meer geführt werden, in letzterem stets ab. Die gleiche Ursache bewirkt ein massenhaftes Zugrundegehen der Fauna in der Adschideajabucht, welche mit dem Kaspischen Meere durch einen engen Kanal in Verb. steht. Diese Bucht enthält äufserst salzreiches W., während der Kaspisee relativ salzarm ist; hierdurch wird der Tod einer gewaltigen Zahl von Fischen herbeigeführt, welche alljährlich zur Laichzeit in sie einwandern. — Die Umwandlung der durch irgend eine Ursache massenhaft angesammelten Tierleichen in Petroleum vollzieht sich dann so, dafs die N-haltigen oder kohlehydratartigen Bestandteile der Kadaver einer relativ raschen Zers. anheimfallen,

während die Fettsubstanzen in das sehr beständige, sog. Leichenwachs übergehen; letzteres sammelt sich im Bodenschlamm der Gewässer an, und aus ihm geht dann, nach dem Verdampfen des W., durch Druck und Wärme oder auch durch Druck allein im Laufe der Zeit das Petroleum hervor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 7—21. [19/12. 1899.] Karlsruhe.) STELZNER.

Analytische Chemie.

A. Bouriez, *Klinisches Urometer mit direkter Ablesung.* Vf. teilt eine Vereinfachung des Urometers von DANNECY mit. Ein unten geschlossenes, graduiertes Rohr ist auf der anderen Seite kolbenartig erweitert, dann zu einer mit dem Finger gut verschliefsbaren Kapillare ausgezogen. Der Kolbenteil hat ein seitliches Ansatzstück, das zum Einfüllen dient und durch einen Gummistopfen verschlossen wird. Durch diesen Einguſs werden eine genügende Menge Natriumhypobromitlsg., dann bis zum Ende der Skala dest. W. u. schliefslich genau 1 ccm Harn eingefüllt, beide Öffnungen verschlossen u. der Apparat so lange geschüttelt, bis eine Gasentw. nicht mehr erfolgt. Hält man jetzt den Kolbenteil nach unten, öffnet die Kapillare, so tritt so viel Fl. aus, als sich Gas entwickelt hat. Man bringt das Rohr in seine erste Lage und liest die Volumverminderung der Fl. ab. 0,4 ccm entwickeltes Gas geben 1 mg Harnstoff an. Der Apparat ist für 7 Fr. von Comtpoir scientifique du Nord, Lille, rue Faidherbe 32, zu beziehen. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 10 bis 12. 15/1.) WOY.

Adolf Jolles, *Phosphometer, Apparat zur quantitativen Bestimmung des Phosphors im Blute für klinische Zwecke.* Das Prinzip des Verfahrens beruht auf dem schon früher mitgeteilten Verhalten, welches Kaliummolybdat gegen geringe Mengen von Phosphaten zeigt; die dabei auftretenden gelben Färbungen nehmen mit der Temperatur an Intensität zu u. erreichen bei ca. 80° ihr Maximum (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **107**. IIb. Januar; C. **98**. II. 378). Mit einer Kapillarpipette entnommenes Blut (0,1 ccm = 100 cmm) wird in einem Platintiegel mit 1 ccm einer 10%ig. Soda-Salpeterlsg. eingedampft, der Rückstand bei 120—150° getrocknet u. mit genau 0,1 g einer Mischung der genannten Salze (3 : 1) erwärmt u. schlieſslich geschmolzen. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in 1 ccm einer verd. HNO_3 (D. 1,2) und spült mit destilliertem W. in einen kleinen Stöpselcylinder von 12 ccm Inhalt, um schlieſslich mit destilliertem W. bis zur Marke aufzufüllen. In der Lsg. bestimmt man den Gehalt an P_2O_5 auf kolorimetrischem Wege.

Diese Bestimmung geschieht in einem App., den Vf. „Phosphometer" nennt. (Zu beziehen bei C. REICHERT in Wien). Behufs Erzielung gleicher Erwärmung werden alle Vergleichsröhren in einen Cylinder gebracht und hier von temperiertem W. umspült. Um in die Röhrchen, die sich in dem gleichmäſsig erwärmten Hohlraume befinden, die Vergleichs- und zu untersuchende Fl. einzubringen, ist eine aus Ebonit hergestellte Platte angebracht, und zwar so, daſs sie beliebig gedreht werden kann. In der Mitte der Platte befindet sich die Öffnung für die einzufüllende Versuchsfl., im Kreise um diese sind sechs Öffnungen für Röhren mit den Vergleichsfl. angeordnet. Unten ist der Hohlraum durch eine Spiegelglasplatte abgeschlossen; unterhalb derselben befindet sich eine Platte aus schwarzem Blech, in der drei kreisrunde Öffnungen derart eingeschnitten sind, daſs sie der Öffnung für die zu untersuchende Fl., sowie für zwei benachbarte Vergleichsfl. entsprechen. Durch Drehen der oberen Platte kann man vor diesen Öffnungen der Reihe nach alle Vergleichsfl. passieren lassen, während die zu beobachtende Fl. immer sichtbar bleibt. Die Vergleichsröhren sind 15,9 cm hoch und 0,85 cm weit, unten durch ein planparalleles Plättchen geschlossen, welches mittels Schraube dicht angedrückt wird. Die gleichmäſsige Be-

leuchtung geschieht von unten her durch einen drehbaren Spiegel. Aus den Figuren ist die Anordnung des App. leicht zu ersehen.

Die Vergleichslsg. stellt Vf. aus Natriumpyrophosphat (durch Glühen von saurem Natriumphosphat bis zur Gewichtskonstanz erhalten) her. 18,7324 g des Pyrophosphats, in 1 l W. unter Zusatz von 50 ccm HNO_3 (D. 1,2) gel., stellen 1% P_2O_5 vor; aus dieser Lsg. werden Verdünnungen bereitet, von denen je 1 ccm 2 mg, 0,2 mg u. 0,02 mg P_2O_5 enthält. Für die Phosphorbestimmung im Blute reicht die Verdünnung

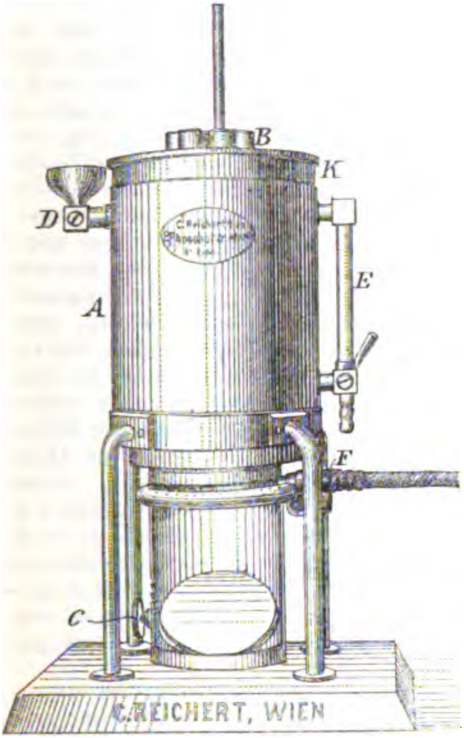


Fig. 21.

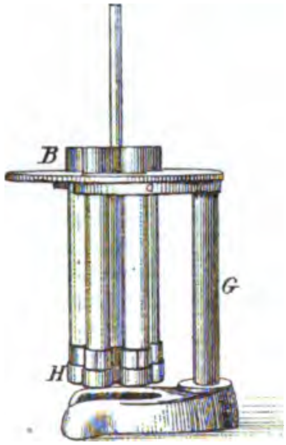


Fig. 22.

1 ccm = 0,02 mg P_2O_5 aus. Die Kaliummolybdatlsg. enthält 8 g reinsten Salzes in 50 ccm W. und 50 ccm reiner, farbloser HNO_3 (D. 1,2); 1 ccm der Lsg. wird beim Gebrauch auf 20 ccm verdünnt. Die Vergleichung selbst geschieht nach einem Vorvers., um festzustellen, innerhalb welcher Grenzen der P_2O_5-Gehalt bei dem zu untersuchenden Blute liegt. Eine Tabelle erleichtert die Berechnung des letzteren aus der entsprechenden Quantität der Vergleichsflüssigkeit.

Unter den Beleganalysen befinden sich Bestimmungen des Gehaltes von P im Blute gesunder und kranker Individuen. Bei ersteren schwankte der P-Gehalt zwischen 23,3 u. 47,1 mg pro 100 ccm Blut; weibliche Individuen enthielten ein relativ etwas P-ärmeres Blut, als männliche. (Wien. med. Wochenschr. **1899**. Nr. 46 u. 47. Wien. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

H. Erdmann, *Eine neue Reaktion zur Erkennung und Bestimmung minimaler Mengen salpetriger Säure.* Nachdem durch E. SALKOWSKI der Nachweis erbracht worden ist, daſs die Cholerabakterien konstant salpetrige S. produzieren, hat man in

dieser S. ein Stoffwechselprodukt zahlreicher, namentlich anaerober und pathogener Bakterien erkannt. Hieraus ergiebt sich die Bedeutung eines Verf., das eine schnelle und zugleich möglichst quantitative Bestimmung der salpetrigen S. im Trinkwasser erlauben würde. Die hier zu bestimmenden Nitritmengen sind etwa folgende: Bei mäfsiger Verunreinigung entspricht das W. einer $^1/_{1000000}$-n. Nitritlösung, bei bereits starker Mikrobenthätigkeit einer $^1/_{100000}$ und in Ausnahmefällen einer $^1/_{10000}$-n. Nitritlösung. Auf geringere Mengen als $^1/_{100}$ g Nitritstickstoff im Kubikmeter W. ist keine Rücksicht zu nehmen, dagegen wären Gehalte von $^1/_{100}$ bis 1 g möglichst genau zu bestimmen. — Ein hierzu geeignetes colorimetrisches Verf. ist das folgende: 50 ccm des zu prüfenden W. werden mit 5 ccm einer salzsauren *Sulfanilsäurelösung* (2 g krystallisiertes sulfanilsaures Na im Liter) versetzt und nach 10 Minuten (wegen des langsamen Fortschreitens der Diazotierung in sehr verdd. Lsgg.) etwa 0,5 g *1-Amino-8-naphtol-4,6-disulfosäure*, $NH_2 \cdot C_{10}H_4(SO_3H)_2 \cdot OH$ (K-Säure von Bayer & Co., DRP. 80741; Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, IV. 564; Vf., Chem. Ind. **1898**. 523), als saures Alkalisalz im Gemisch mit Natriumsulfat zugegeben. Bei Anwesenheit von N_2O_3 tritt eine leuchtend bordeauxrote Färbung auf, welche nach 1 Stde. ihre volle Intensität erreicht und dann mit einer Kontrolllsg. von bekanntem Gehalt verglichen wird. — Diese Kontrolllsgg. müssen, wenn es sich um solche von $^1/_{1000000}$- oder $^1/_{100000}$-n. Nitrit handelt, bei genauer Bestimmung aus einer Normalnitritlsg. frisch bereitet werden, weil der Gehalt an Nitrit in so verdd. Fll. mit der Zeit durch die Thätigkeit sich in denselben ansiedelnder Mikroorganismen verringert wird. Aus demselben Grunde vermindert sich der Nitritgehalt infizierter WW., wenn dieselben lange aufbewahrt werden. Da jedoch die salpetrige S. die Lebenszeit der sie erzeugenden Mikroorganismen unter allen Umständen erheblich überdauert, so verdient die chemische Prüfung vor der bakteriologischen den Vorzug, welch' letztere wegen der Kurzlebigkeit der anaeroben Bakterien im W. nur selten die Isolierung der schädlichen Keime gestattet. — Am Schlufs seiner Abhandlung bespricht der Vf. die älteren Verff. zur Bestimmung der salpetrigen S., speziell das Griess'sche α-Naphtylaminreagens, welches in Elsafs-Lothringen für die amtlichen Trinkwasserprüfungen gebraucht wird, dem Vf. jedoch nicht besonders geeignet erscheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 210—15. 22/1. [28/12. 1899.] Unterrichts-Lab. f. angew. Chemie.) Stelzner.

J. Hanamann, *Vereinfachte Methode der Phosphorsäurebestimmung mittels Molybdänlösungen.* Die allgemein übliche Molybdänmethode ist umständlich, erfordert eine doppelte Fällung u. zeitraubende Überführung des Molybdännd. in Magnesiumpyrophosphat. Schwierigkeiten bieten die richtige Ausfällung und das Glühen des Nd.; ferner die Löslichkeit der basischphosphorsauren Ammoniakmagnesia in Ammoniak. Beim Erhitzen von mit Molybdänsäurelsg. versetzten phosphorsäure- u. kieselsäurehaltigen Fll. geht etwas SiO_2 in sehr geringen Mengen in die Verbindung ein, namentlich fällt aber überschüssige Molybdänsäure. Man mufs deshalb entweder durch vorheriges wiederholtes Aufkochen aus der gewöhnlichen Molybdänlsg. einen Teil der Molybdäns. ausfällen und erhält dann eine an Salpeters. u. Ammonsalpeter reichere Molybdänfl.; oder man mufs das Kochen aufgeben und in der Kälte zu fällen trachten. Vf. betont, dafs er zuerst in der Kälte mit der gewöhnlichen Molybdänlsg. arbeitete. Schneller erreicht man die Ausfällung, wenn man eine salpeterreichere Molybdänlsg. verwendet und das Fällen u. Ausrühren bei 40° C. vornimmt; in 10 Minuten ist der Nd. selbst aus eisenhaltigen u. eisenreichen Fll. vollkommen als gut filtrierbare, leicht auszuwaschende u. nicht an den Glaswandungen haftende M. abgeschieden. Durch gelindes Glühen des gelben Ammonphosphormolybdates kann man ohne Verlust von Molybdänsäure eine blauschwarze Verb. von konstanter Zus. erhalten (nach Meinecke mit 3,94495 P_2O_5), nur mufs man den Nd. möglichst

gleichartig u. nicht überhitzen. Hat der Nd. nicht die richtige blauschwarze Farbe nach dem schwachen Glühen, so befeuchtet man ihn mit etwas Ammoniak, trocknet und erhitzt wieder. Vf. verwendet zum Ausfällen folgende Molybdänfl.: 100 g Ammoniummolybdat werden in 150 ccm Ammoniak von D. 0,91 unter Zusatz von 100 g Ammonsalpeter gelöst. Das Ganze wird in 1 l Salpeters. von D. 1,2 gegossen. Nach dem Aufkochen wird in braune Flaschen filtriert und die Lsg. in kalten Räumen aufbewahrt. Vf. giebt eine Tabelle, aus welcher nach der gewogenen Menge Phosphormolybdänanhydrid die entsprechende Phosphorsäuremenge auf sechs Dezimalen zu ersehen ist. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 3. 53—62.) HAEFCKE.

Alfred Stock, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Aluminiums.* Läfst man ein Gemenge von Kaliumjodid und -jodat auf die Lsg. eines Aluminiumsalzes einwirken, so findet nach der Gleichung:

$$Al_2(SO_4)_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 + 6J$$

eine Fällung von Aluminiumoxydhydrat und Abscheidung von Jod statt. In der Kälte ist die Rk. unvollständig. Entfernt man aber das ausgeschiedene Jod durch Natriumhyposulfit und erhitzt auf dem Wasserbade, so ist auch in sehr verd. Lsgg. die Ausfällung eine vollständige. Der entstehende Nd. vereinigt sich gut und läfst sich sehr gut auswaschen. Bei der Ausführung der Analyse darf die Fl. weder alkal., noch stark sauer sein. Man wendet ferner einen Überschufs des Reagens an, welches aus einem Gemisch einer 25%igen KJ-Lsg. und einer gesättigten, ca. 6—7%igen KJO_3-Lsg. zu gleichen Teilen besteht. Nach 5 Min. dauerndem Erhitzen wird das J durch überschüssiges Hyposulfit (30 Tropfen einer 20%igen Lösung) entfernt und ca. $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt.

Die Methode ist anwendbar, wenn die Lsg. Borsäure enthält, nicht aber bei Ggw. von Oxalsäure u. Weinsäure. Bei Ggw. von Phosphorsäure entsteht ein Nd., welcher nach dem Calcinieren ungefähr die Zus. $2Al_2O_3 \cdot P_2O_5$ zeigt. — Bei Nichtanwendung von Hyposulfit ist der Nd. dichter und leichter auszuwaschen. Trotzdem empfiehlt sich für die Praxis die Anwendung des Hyposulfits, einerseits, um sicher einen Überschufs des Reagens zu haben, andererseits, um die Nachteile der Filtration einer w. Jodlösung zu vermeiden. — Dasselbe Reagens giebt auch bei der quantitativen Bestimmung des Fe ausgezeichnete Resultate. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 175 bis 178. [22/1.*].) HESSE.

Sherard Cowper-Coles, *Die elektrolytische Abscheidung von Chrom.* Vf. verbreitet sich allgemein über die Eigenschaften des metallischen Chroms, dessen Härte, Reflektionskraft als spiegelnde Fläche, die verschiedenen Methoden seiner Gewinnung und der Herstellung von Legierungen. Bei der Elektrolyse verhält sich Chrom sehr wechselnd, so dafs man hierbei allotropische Modifikationen dieses Elements annehmen könnte. Es erscheint in drei Zuständen, einen aktiven, einem passiven und einem Mittelzustand; in jedem derselben nimmt es in der elektrochemischen Reihe eine andere Stellung ein. Schliefslich berichtet Vf. über Verss., auf elektrolytischem Wege Ndd. von metallichem Chrom zu erhalten, welche ihm sehr gut gelangen aus einer Lsg. von 25 Tln. Chromchlorid und 75 Tln. W. bei 88° C. u. einer Stromstärke von 40—50 Amp. pro Quadratfufs. Chrom hat gegen Licht die gleiche Reflektionskraft wie Silber. (Chem. News **81**. 16—18. 12/1. [20/12. 1899].) WOY.

Arthur Hiorns, *Die elektrolytische Bestimmung von Mangan in Manganerzen.* Die Fällung des Mn ist eine vollständige, wenn man in stark salpetersaurer Lsg. bei möglichst 60° C. 12 Stunden lang durch ein Bunsenelement elektrolysiert. Die zu fällende Menge Mn darf keinesfalls mehr als 0,03 g betragen. Das abgeschiedene MnO_2 wird tüchtig mit W. gewaschen und zu Mn_3O_4 geglüht. (Chem. News **81**. 15. 12/1. Usina Wigg Manganese Mines, Estaco de Miguel Burnier.) WOY.

T. K. Rose, *Notiz über Volhard's Methode zur Silberuntersuchung.* Unter Beobachtung der vorgeschriebenen Vorsichtsmafsregeln ergab sich als Genauigkeitsgrenze 0,1 auf 1000, anstatt 0,25 auf 100, wie VAN RIEMSDYK festgestellt hatte. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 5. 24/1.) POSNER.

M. Willenz, *Zur Bestimmung des Kupfers.* Die von GIRARD (S. 66) empfohlene Fällung des Kupfers durch Natriumhyposulfit empfahlen bereits Anfang der 80er Jahre VORTMANN u. ORLOWSKY in ihrem Gange der qualitativen Analyse ohne Anwendung von H_2S. Sie ist in der That sehr gut u. einfach. Vf. löst die zu untersuchende Substanz in konz. Salpetersäure, dampft ab, raucht mit Schwefelsäure ab, filtriert und fällt im sd., stark schwefels. Filtrate mit 5—6 g Hyposulfit auf je 1 g Substanz. Der sich schnell absetzende und gut filtrierbare Nd. kann mit w. W. gewaschen werden, ohne dafs man eine Oxydation zu befürchten braucht. Cd und Pb werden durch Hyposulfit nicht gefällt, As und Sb nur in stark saurer und h. Lsg. nicht, fallen dagegen beim Abkühlen und Verdünnen. Man könnte auf dieses Verhalten eine Trennung des Cu von As u. Sb gründen. Spuren beider fallen aber stets mit dem Cu mit, können jedoch durch starkes Glühen verjagt werden. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 2—5. 15/1.) WOY.

Fred Ibbotson und **Harry Brearley**, *Die Trennung von Wolfram und Molybdän.* Die Trennung beider Metalle durch einen HCl-Strom ist sehr genau, für die Praxis aber zu umständlich. Fällt man Gemische eines Wolframats und Molybdats durch Quecksilbernitrat und Oxyd und glüht den Nd., so können 90% des vorhandenen Mo leicht verflüchtigt werden, der Rest braucht aber mehrere Stunden volle Rotgluthitze, um ausgetrieben zu werden. Die Trennung auf nassem Wege in salzs. Lsg. beruht auf folgender Grundlage: Gefälltes MoO_3 ist ll. in w. HCl, sublimiertes dagegen unl. in HCl und Königsw. Die Lsg. eines Alkalimolybdats wird durch Zusatz von HCl nicht gefällt, in W. suspendiertes Bleimolybdat wird durch Salpetersäure völlig gel. Geglühtes Bleimolybdat wird durch HCl gel., bei Verdünnung mit W. aber nicht gefällt. WO_3 ist nach dem Glühen in HCl unl., die Lsg. eines Alkaliwolframats wird beim Verdünnen durch HCl gefällt, Bleiwolframat wird durch Salpetersäure gel., scheidet aber bald WO_3 aus. Aus der Lsg. von geglühtem Bleiwolframat in konz. HCl scheidet sich beim Verdünnen WO_3 aus. Leider ist die Unlöslichkeit des WO_3 in HCl keine absolute, gleichzeitig wird auch MoO_3 mit niedergeschlagen. Diese beiden Fehlerquellen müssen bei der Trennung beachtet werden.

Eine brauchbare Trennungsmethode ergiebt sich bei folgender Arbeitsweise: Man fällt W und Mo durch Bleiacetat als Bleisalze, filtriert, glüht und löst in etwa so viel ccm konz. HCl, als kg Bleisalze vorhanden sind, verd. mit der dreifachen Menge W., kocht auf und filtriert WO_3 ab. Man löst dieses noch einmal in konz. HCl u. wiederholt die Fällung in gleicher Weise. In den vereinigten Filtraten bestimmt man Mo als $PbMoO_4$ (Chem. News **78**. 203; C. **98**. II. 1221). Bei nur geringen Mengen Mo kann die doppelte Fällung unterbleiben. Liegen nur geringe Mengen Wolfram neben viel Mo vor, so wird durch das Verdünnen nicht alles WO_3 ausgeschieden. In diesem Falle löst man die geglühten Bleisalze in konz. HCl, giebt einige Tropfen Salpetersäure zu, dampft auf dem Wasserbade fast zur Trockene ein, kocht mit 100—200 ccm verd. HCl (3 Tle. W. auf 1 Tl. HCl) und filtriert dann ab. Ein Teil des WO_3 haftet hierbei stets fest an den Gefäfswänden, man löst ihn in einigen Tropfen NH_3, saugt die Lsg. mit Filterpapier auf und verbrennt dieses zusammen mit dem Nd. In Bestätigung der Mitteilung (Chem. News **79**. 64; C. **99**. I. 639) werden bei der Fällung beider Metalle als Bleisalze diese nicht der Formel gemäfs abgeschieden, sondern mit einem geringen Überschufs von PbO, sind also etwas basisch. (Chem. News **81**. 13—15. 12/1. Techn. Dep. Univ. College Sheffield.) WOY.

Armand Valeur, *Über die volumetrische Bestimmung der Chinone der Benzolreihe.* Über den gröfseren Teil der vorliegenden Arbeit wurde bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 552; C. **99**. II. 906) berichtet. Neu sind die Verss. des Vf.'s darüber, ob das bei der Einw. des Gemenges von HCl und KJ auf Chinone in Freiheit gesetzte Jod nicht oxydierend auf die entstandenen Hydrochinone einwirkt. Unter den früher beschriebenen Versuchsbedingungen findet diese Rk. nicht statt. Aus den Verss. des Vf.'s ergiebt es sich aber, dafs beim Arbeiten in alkal. Lsg. die Hydrochinone partiell wieder oxydiert werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 58—61. 20/1.) HESSE.

Leopold Gans, *Viskositätsbestimmungen mit kleinen Ölmengen.* Nach Verss. des Vf.'s eignet sich die Methode von HOLDE (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **17**. 63) zu Viskositätsbestimmungen mit kleinen Ölmengen sehr gut für technische Zwecke, u. giebt Vf. selbst noch Umrechnungskoeffizienten für andere Ölmengen, als HOLDE gebraucht hat, an. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 218—21. 1/12. [Oktober] 1899. Triest.) ROTH.

Richard Kissling, *Zur Bestimmung des Flamm- und Zündpunktes von Schmierölen.* Gegenüber einem Referat in der Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 210 betont Vf., dafs er mit seinem App. (Chem.-Ztg. **23**. 800; C. **99**. II. 890) nur verschiedene Mifsstände des ABEL-PENSKY-App., der dem PENSKY-MARTENS-App. durchaus vorzuziehen sei, habe vermeiden wollen und auf die beschriebene Weise es erreicht zu haben glaube. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 226. 1/12. 1899.) ROTH.

R. Schweitzer, *Beitrag zur Kenntnis der Farbstoffe der Zuckerkulören u. deren Nachweis.* Die Kulörpräparate des Handels verhalten sich verschieden gegen Essigsäure u. Bleiacetat. Teils geben sie gar keine oder nur schwache, bleihaltige Ndd., teils aber dicke, braune Ndd., die sich in NaOH mit tiefbrauner Farbe lösen. Letzteres Verhalten zeigen alle Kulörstoffe, welche unter Zusatz von Alkalien hergestellt sind. Vf. hat Rohrzucker mit 10°/$_0$ Soda verkaramelisiert, in essigs. Lsg. mit Bleiacetat gefällt, aus dem Nd. das Blei abgeschieden, den Körper weiter durch Lösen in NH_3 u. Ausfällen mit HCl gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet. Das Endprod. war aschefrei, ein braunes Pulver, wl. in verd. A., fast unl. W., unl. in Ä., Bzl., CS_2 u. anderen organischen Lösungsmitteln, ll. in NH_3 und Alkalien, hat also seinem Verhalten nach die Eigenschaften einer organischen S. Das bisher noch nicht krystallisiert erhaltene Prod., für welches Vf. den Namen *Alkaramel* vorschlägt, scheint gleichmäfsig zusammengesetzt zu sein und hat die empirische Formel $C_{12}H_{11}O_4$. Alkaramel findet sich nicht in reiner Zuckerkulör, in nicht gefärbtem Bier oder einem Malzauszuge, ist dagegen für alkalische Zuckerkulörpräparate charakteristisch. Vf. hat es schon mehrfach aus Bier, das mit derartigen Kulören gefärbt war, erhalten und durch die Löslichkeit in NH_3 und Fällbarkeit durch HCl erkannt. Vf. will die Zuckerkulörpräparate weiter studieren. (Z. ges. Brauw. **23**. 46—48. Wissenschaftliche Station für Brauerei in München.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Nahrungsmittel. **Ole Sörensen-Nörlund**, Meierei Engholm, Sönder Näraa per Aarslev, Dänemark, *Schaumdämpfer für Milchpasteurisierapparate.* (Pbl. **20**. 949. DRP. 105637. 30/9. 98.)

Joseph Desmaroux, Paris, *Apparat zum Sterilisieren von Wasser und anderen Flüssigkeiten.* (Patenbl. **20**. 969. DRP. 105799. 5/8. 97.)

Wilhelm Moessinger, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Entfärbung des Blutes behufs Herstellung von farblosem Eiweifs.* Das mit W. verd. Blut wird zwecks Aufhebung der katalysierenden Wirkung des Hämoglobins zunächst auf 69—70° erhitzt und, nachdem es durch Zusatz von W. auf etwa 50° abgekühlt worden ist, unter Umrühren mit Wasserstoffsuperoxyd erhitzt. An Stelle von Wasserstoffsuperoxyd kann auch Natriumsuperoxyd oder ein anderes geeignetes Superoxyd verwendet werden. Das auskoagulierte, gelblich gefärbte Eiweifs wird abfiltriert, nochmals mit warmem W. nachgewaschen, abgeprefst und nach Behandlung mit A. u. Ä. in Form eines gelblichen Pulvers erhalten. (Patentbl. **20**. 969. DRP. 105823. 26/2. 98.)

Gärungsgewebe. **Alex Mayer Sohn**, Speyer a. Rh., *Verfahren und Einrichtung für das Aufgufsverfahren der Schnellessigfabrikation zur Erzielung einer automatischen Zuführung einer oder zweier Aufgufsflüssigkeiten in regelmäfsigen Zeiträumen.* (Patentbl. **20**. 891. DRP. 105195. 3/1. 99.)

Robert Illges, Köln-Bayenthal, *Verfahren und Apparat zur Erhaltung der hohen Konzentration des aus abkühlendem Lutter sich ausscheidenden Fuselöls unter Aufwärtsbewegung des abkühlenden Lutters und Abwärtsbewegung des sich erwärmenden Kühlwassers.* Der Lutter wird durch einen mit wagerechten, niedrigen Gängen verseheuen Kühler hindurchgetrieben in der Weise, dafs der abkühlende Lutter aufwärts und das sich erwärmende Kühlwasser abwärts sich bewegt. Dabei hat der Lutter keine Zeit und Gelegenheit, Absonderungen nach kleinen Verschiedenheiten der spezifischen Gewichte vorzunehmen, so dafs die aus dem abkühlenden Lutter sich ausscheidenden Fuselölbläschen davor bewahrt werden, in wärmeren Lutterschichton ihre Konzentration zu verlieren. (Pbl. **20**. 982. DRP. 105626. 30/4. 98.)

Emile de Meulemeester, Brüssel, *Verfahren zur Gewinnung des Protoplasmas der Hefe.* Die zunächst gewaschene und gesiebte Hefe wird geprefst u. mit Gummi arabicum in Pulverform oder gelöst in W., und zwar im Verhältnis von ungefähr 80—300 g Gummi arabicum auf 1000 g geprefster Hefe vermischt. Das Gummi arabicum saugt Hefenwasser an und bewirkt infolge dessen eine Verflüssigung des Gemisches. Hierauf wird das Gemisch der Gärung bei einer Temperatur von 4—30° überlassen und schliefslich das ausgeschiedene Protoplasma von den Zellen der Hefe getrennt. Das auf diese Weise gewonnene Protoplasma soll zur Inversion von Zucker u. als Nährpräparat verwendet werden. (Patentbl. **20**. 982. DRP. 105629. 26/10. 98.)

Stärke, Zucker. **Hermann Baumgarten** und **Otto Reinle**, Wien, *Vorrichtung zur Herstellung von Kartoffelwalzmehl.* (Pbl. **20**. 980. DRP. 104638. 23/8. 98.)

Hermann Bosse, Hecklingen, *Verfahren zum Entwässern von Diffusionschnitzeln.* Die aus dem letzten Diffuseur ausgestofsenen, ausgelaugten Rübenschnitzel werden mittels des in den Zuckerfabriken leicht zu beschaffenden warmen alkalischen W., besonders Brüdenwassers, auf 37,5 bis 75° C. erwärmt und warm in die Schnitzelpresse gebracht, weil sie sich alsdann leichter und schneller als kalt abpressen lassen, und gewünschtenfalls auch noch warm in den Trockenapp. gegeben. (Patentbl. **20**. 980. DRP. 105706. 12/3. 97.)

Pierre Pressé, Marcq-en-Baroeul, Nord-Frankreich, *Verfahren, Knochenkohle ohne Ausglühen durch Dämpfen nochmals zum Filtrieren geeignet zu machen.* Die Knochenkohle wird nach ihrer Trennung vom Filtergut ohne vorherige Waschung mit nicht überhitzten Dampf von 2—3 kg Spannung behandelt. Hierdurch werden die beim Filtrieren aufgenommenen Albuminstoffe, welche nur wenig fest auf dem Kohlenstaub haften, koaguliert und bilden mit dem Gummi und den Farbstoffen einen unschädlichen Lack, welcher gleichzeitig auch Salze mitreifst. Die gereinigte Kohle benutzt man zweckmäfsig zum Filtrieren von weniger reinen Dicksäften, und frische Tierkohle nur für schon möglichst geklärte Säfte. (Pbl. **20**. 980. DRP. 105850. 6/7. 98.)

E. Bendel, Magdeburg-Sudenburg, *Einrichtung an Zentrifugen mit mehr als einem Auffangmantel.* Um die Siebtrommel der Zentrifuge abgeschleuderten dickflüssigen Zuckersirupe nach einander getrennt aufzufangen, senkt man einen zweiten Auffangmantel, welcher an einer über Rollen laufenden Kette mit Gegengewicht hängt, nachdem der erste Sirup abgeflossen ist, in den Raum zwischen dem ersten

Auffangmantel und der Trommel. Dieser zweite Auffangmantel stützt sich auf einen Ringansatz am Umfang des Bodens und schliefst dicht gegen ihn ab, so dafs alsdann der zweite Sirup sich vor dem Ringansatz getrennt sammelt und durch eine Auslauföffnung an der Innenseite abfliefst. (Patentbl. **20**. 980. DRP. 105851. 10/1. 99.)

Wladimir Witkowicz, Kiew, *Horizontaler Verdampfapparat mit Multipelwirkung in einem gemeinschaftlichen Körper*. Der Verdampfer ist ein solcher mit Multipelwirkung, welcher durch vertikal angeordnete Querwände in mehrere wagerecht hintereinanderliegende Kammern zerlegt ist. Der in dem Verdampfer erzeugte Brüden wird von einer Kammer zur anderen durch innerhalb derselben angeordnete Brüdenleitungen geführt. (Patentbl. **20**. 980. DRP. 105917. 22/1. 98.)

Leder. **Patent-Verwertungsgesellschaft**, G. m. b. H., Berlin, *Schnellgerbapparat aus einer feststehenden und einer in dieser drehbar angeordneten gelochten Trommel.* Der Schnellgerbapp. besteht aus einer feststehenden Trommel und einer in dieser drehbar angeordneten, gelochten Trommel. Am Boden der feststehenden Trommel sind die zur Regelung der Temperatur und zur Klärung der Gerbbrühe dienenden Einrichtungen angeordnet, nämlich eine Heizschlange, welche gleichzeitig als Rost dienen kann, und ein Schlammsack. Durch diese Anordnung soll vermieden werden, dafs eine intensive Abkühlung eintritt, welche beim Passieren der aufserhalb des Gerbapp. befindlichen Heiz- und Klärapp. bisher nicht zu vermeiden war. Durch die vollständig geschlossene äufsere Trommel soll aufserdem eine Berührung der Gerbs. mit Luft vermieden werden. (Patentbl. **20**. 943. DRP. 105571. 12/8. 98.)

Vaughn Machine Company, Peabody, Staat Massachusetts, V. St. A., *Maschine zur Bearbeitung von Häuten oder Fellen.* (Pbl. **20**. 964. DRP. 105860. 5/4. 98.)

Papier. **Zuber, Rieder & Co.**, Napoleons-Insel b. Rixheim. *Vorrichtung zur selbstthätigen Regelung des Papierlaufes beim Eintritt in die Trockencylinderpartie der Papiermaschine.* (Patentbl. **20**. 949. DRP. 105430. 25/11. 98.)

E. J. Eichhorn, Glashütte i. S., *Vorrichtung zur ständigen Beobachtung des der Papier- oder Pappenmaschine zufliefsenden Stoffes.* (Pbl. **20**. 949. DRP. 105616. 6/11. 98.)

Jul. Wüstenhöfer, Hagen i. W., *Verfahren und Vorrichtung zum Zerkleinern und Mahlen von Rohstoffen für die Herstellung von Papierstoff.* Zum Zerkleinern und Mahlen von Rohstoffen für die Herstellung von Papierstoff soll eine Pendelmühle benutzt werden. (Patentbl. **20**. 969. DRP. 105955. 23/11. 97.)

Farbstoffe. **Maurice Prud'homme**, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen.* Läfst man auf basische Amidofarbstoffe mit primären Amidogruppen Formaldehyd und Bisulfit in saurer Lösung einwirken, so entstehen Säurefarbstoffe, die sich von den Ausgangsfarbstoffen durch andere Nuancen unterscheiden. So geht Fuchsin in einen sll. Farbstoff über, welcher tannierte Baumwolle nicht mehr färbt Wolle dagegen in neutralem Bade schlecht, in saurem Bade sehr gut violett färbt. Aus Safranin oder Tolusafranin wird ein Farbstoff erhalten, welcher bedeutend violetter ist als das Ausgangsmaterial, wie der aus Fuchsin erhaltene, er hat keine basische Eigenschaft mehr, besitzt dagegen alle Eigenschaften der sauren Farbstoffe, d. h. wird durch Ätzalkalien oder Alkalicarbonate nicht mehr gefällt, zeigt keine Affinität zu der mit Tannin gebeizten Baumwolle, dagegen viel Affinität zu Wolle im sauren Bade. Auch Phosphin wird durch Formaldehyd und Bisulfit in einen Farbstoff von in analoger Weise veränderten Eigenschaften übergeführt. (Patenbl. **20**. 963. DRP. 105862. 7/8. 97.)

Anstriche. **Langheck & Co.**, Efslingen a. N., *Verfahren zur Verzierung von Holz-, Metallflächen und dgl. mittels Gelatinefolien.* Die beliebig gefärbte oder geformte Gelatinefolie wird auf einer Seite mit einer S., z. B. Schwefel-, Salz-, Essig-, Citronens. oder dergl., oder einer Mischung solcher Säuren mit Wasser oder Gelatine bestrichen. Dadurch wird eine dünne Schicht der Gelatinefolie gelöst, so dafs letztere nach Aufdrücken auf die zu polierende oder dekorierende Fläche fest auf letzterer haftet. W. allein kann an Stelle der S. nicht verwendet werden, da durch dieses die Gelatinefolien wellig u. trüb werden. (Patentbl. **20**. 962. DRP. 105854. 18/5. 97.)

Düngerfabrik Kaiserslautern, Kaiserslautern, *Verfahren zur Herstellung eines Sikkativs.* Als Sikkativ wird der Nd. verwendet, der aus Lsgg. von saurem phosphorsauren Kalk u. sauren phophorsauren Magnesium durch Fällung mit kohlensaurem Natrium oder einem anderen Alkalisalz erhalten wird. Zur Erhöhung der Trockenfähigkeit erfolgt eventuell ein Zusatz von borsaurem Manganoxydul oder einem anderen Mangansalz. (Patentbl. **20**. 1005. DRP. 106031. 26/6. 98.)

Färberei, Zeugdruck. **Chemische Fabrik vormals Sandoz**, Basel, *Verfahren zur Überführung von Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren in die Chromlacke von Thiazinfarbstoffen.* Zum Zeugdruck in Verb. mit Chromsalzen werden die im Hauptpatent angegebenen Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren jetzt durch diejenigen ersetzt, welche gemäſs Patent 84233 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 201 und C. **96**. I. 1039) aus den Thiosulfoss. des p-Amidodimethyl- u. p-Amidodiäthylanilins mit 1,2-Naphtochinon-6- oder 7- oder 8-monosulfos. oder 1,2-Naphtochinon-4,6- oder 4,7- oder 4,8-disulfos. entstehen. Man erhält schön indigoblaue, waschechte Nüancen; die in der 8. Stelle sulfonierten Derivate sind rotstichiger als die in der 6. oder 7. Stelle substituierten. (Patentbl. **20**. 957. DRP. 105566. 6/11. 94.; Zus.-Pat. 103574. 31/12. 93.; C. **99**. II. 640.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von Indigo auf Seide.* Das Seidengewebe wird mit Indigosalz imprägniert und an denjenigen Stellen, wo die Nüance erzeugt werden soll, mit einer alkalischen Druckfarbe bedruckt, wodurch sehr schöne u. viel tiefere Nüancen als auf Baumwolle erzielt werden. Die Seide wird hierbei trotz ihrer sonstigen groſsen Empfindlichkeit gegen Alkalien nicht angegriffen. (Patentbl. **20**. 958. DRP. 105630. 24/2. 98.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung schwarzer Färbungen auf Gespinnstfasern mit Blauholz.* Man bedruckt die Gespinnstfasern mit einem Gemisch aus Blauholzextrakt, Eisenvitriol mit oder ohne Zusatz von S. und behandelt mit einer neutralen Lsg. von Nitrit nach, wodurch schöne Schwarzfärbungen erhalten werden. (Patentbl. **20**. 958. DRP. 105869. 10/6. 98.)

Photographie. **Albert Hofmann**, Köln a. Rh., *Abziehbares Negativpapier.* Die Harzschicht, die sich bei abziehbaren Negativpapieren bekannter Art zwischen Papier und Bildschicht befindet, wird durch geeignete Zusätze, wie Ricinusöl, Terpentin, Kleberproteïne, geschmeidig gemacht. (Patentbl. **20**. 969. DRP. 105867. 8/5. 98.)

Zündwaren, Sprengstoffe, Spengen. **Robert Gans**, Pankow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer Zündmasse für Zündhölzer.* Durch Verwendung eines oder mehrer Salze der Polythionsäuren (Di-, Tri-, Tetra-, Pentathionsäure) oder von Salzen der SS., die durch Oxydation aus den genannten SS. oder deren Salzen entstehen, als Zündmassenbestandteil sollen Zündmassen erhalten werden, deren Entflammungspunkt bei 90—100° liegt, und die infolge dessen sich leichter entzünden lassen als die bekannten phosphorfreien Zündmassen. Die Zündmasse hat zweckmäſsig folgende Zusammensetzung:

10—15°/₀ eines der oben erwähnten Salze, 9—10,5°/₀ Gips, 3,7—3,8°/₀ Schwefel, 3,7—5,1°/₀ Schwefelkies, 11—12°/₀ Gelatine u. 57,5—59°/₀ chlorsaures Kalium. (Patentbl. **20**. 955. DRP. 105061. 9/8. 98.)

Hans Tirmann, Pielach b. Melk, Nieder-Österr., *Elektrischer Minenzünder.* (Patentbl. **20**. 977. DRP. 105352. 15/1. 99.)

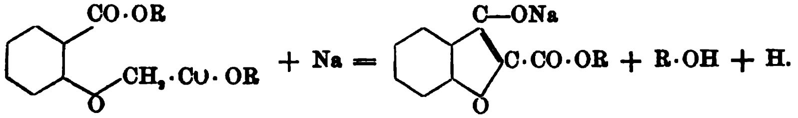
Carl Kastner, Wien, *Auf jeder Reibfläche entzündliche, im wesentlichen aus chlorsaurem Kalium, Kupferoxyd u. amorphem Phosphor bestehende Zündmasse.* Die im wesentlichen aus chlorsaurem Kalium u. amorphem Phosphor bestehende Zündmasse, in der das chlorsaure Kalium zum Teil durch Kupferoxyd ersetzt ist, soll an jeder Reibfläche entzündlich sein und eine ruhige Entzündung des Masseträgers bewirken. Vorteilhaft hat die Zündmasse folgende Zusammensetzung:

58 Teile chlorsaures Kalium, 8 Teile doppeltchromsaures Kalium, 30 Teile Gummi arabicum, 8 Teile amorpher Phosphor, 30 Teile Kupferoxyd, 18 Teile Erdfarbe, 25 Teile W. und 3 Teile Schwefel. (Patentbl. **20**. 955. DRP. 105672. 28/9. 98.)

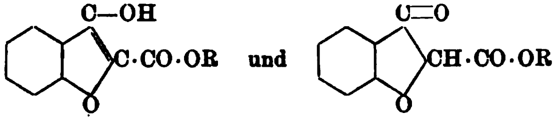
Wilhelm Boehm, Berlin, *Sprengpatrone*. Um dem mit elektrischer Zündung wenig vertrauten Bergmann die Patrone gemäſs dem Patent (vgl. C. **98**. II. 879), bei welcher die Vermischung der auf einander einwirkenden Substanz durch Zerstörung einer Zwischenwand auf elektrischem Wege bewirkt wird, genehmer zu machen, wird nach vorliegender Erfindung die Zwischenwand durch Detonation einer Sprengkapsel oder dgl. zertrümmert. (Patentbl. **20**. 977. DRP. 105833. 29/5. 98.)

R. F. Leuschel, Weida, *Verfahren zur Herstellung eines Schieſspulvers*. Muscineen oder Sphagneen werden mit Lsgg. von Kohlehydraten (Zucker, Stärke etc.) oder Glycerin oder beiden getränkt, alsdann getrocknet und nitriert. Infolge der Verteilung der Kohlehydrate findet eine durchgreifende Nitrierung und leichte Entsäuerung statt. Das Produkt kann noch mit Salpeter (allein oder mit chromsauren Salzen zusammen) getränkt werden. (Patentbl. **20**. 977. DRP. 105877. 23/11. 98.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Ketocumarancarbonsäureestern der Benzol- und Naphtalinreihe*. Wie bei der in der Patentschrift 105495 (vgl. S. 272) beschriebenen Darstellung von Indoxylsäureestern kann auch bei der Salicylessigs. eine nach Art der Benzoylessigesterbildung ausgeführte Ringschlieſsung bewirkt werden. Bei der Einw. von Natriumalkoholat oder von Natrium auf die neutralen Ester der Salicylessigsäure u. analog zusammengesetzter gepaarter Oxysäuren tritt eine Rk. gemäſs folgender Gleichung ein:



Aus der zunächst entstehenden Natriumverb. wird durch verd. S. der Ester abgeschieden, für den zwei tautomere Formeln:

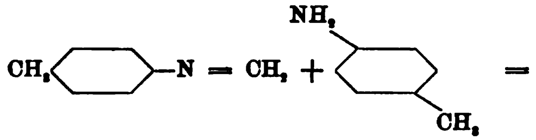


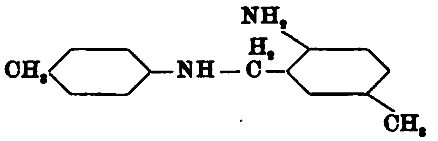
in Betracht kommen. Der *Ketocumaransäureäthylester* wird aus A. in farblosen Krystallen vom F. 66° erhalten. Er ist ll. in Bzl., A. u. Ä., wl. in Lg. Er löst sich in Alkalien und wird durch S. unverändert wieder ausgefällt. Ersetzt mun den Salicylessigsäurediäthylester durch eine äquivalente Menge *β_1-Naphtoxylessigsäure-β_2-carbonsäurediäthylester*, so erhält man einen *Naphtoketocumarancarbonsäureäthylester*. Er besitzt den F. 124° und gleicht in seinen chemischen Eigenschaften dem Ketocumarancarbonsäureester. Der als Ausgangsmaterial dienende *β_1-Naphtoxylessigsäure-β_2-carbonsäurediäthylester* wird durch Umsetzung der Natriumverb. des β-Oxynaphtoësäureesters mit Chloressigester erhalten. Er bildet farblose Nädelchen vom F. 70°, ist unl. in W., ll. in Ä., Bzl. und h. A. Die Ketocumaranderivv. sollen zur Darst. von Farbstoffen verwendet werden. (Patentbl. **20**. 958. DRP. 105200. 24/8. 98.)

Jacob Wilhelm Krauth, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dihydrojonon und seinen Homologen*. Der gemäſs Patent 103658 (vgl. C. **99**. II. 928) erhältliche Aldehyd giebt unter dem Einfluſs alkal. Agenzien durch Kondensation mit Ketonen der Formel $CH_3 \cdot CO \cdot R$ Dihydrojonon und seine Homologen. In einfacher Weise läſst sich die Kondensation in alkoh. Lösung mit Hilfe von verd. alkoh. Natriumäthylatlsg ausführen. Das Reaktionsprod. wird, nach dem Neutralisieren mit

einer nicht flüchtigen S., mit Wasserdampf, nach dem Vertreiben des A., überdestilliert. (Patentbl. 20. 940. DRP. 105796. 8/10. 97.)

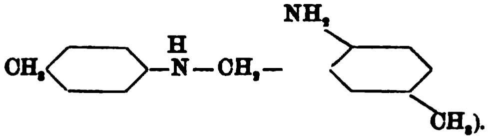
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Homologen des o-Amidobenzylanilins.* Das Verf., Homologe des o-Amidobenzylanilins herzustellen, besteht darin, dafs man unter Benutzung des durch das Hauptpatent 87934 geschützten Verf. Anhydroformaldehydverb. primärer aromatischer Amine, deren p-Stellung besetzt ist, mit dem gleichen Amine bei Ggw. eines Aminsalzes in der Kälte kondensiert. So reagiert z. B. Anhydroformaldehyd-p-toluidin mit p-Toluidin nach folgender Formel:



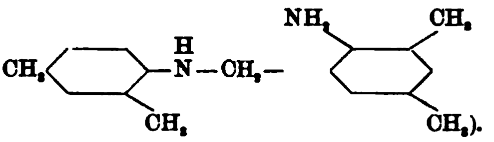


Ausgeführt wurde das Verf. mit Anhydroformaldehyd-p-toluidin und p-Toluidin, sowie mit Anhydroformaldehyd-m-xylidin und m-Xylidin. Die erhaltenen Prod. sind dadurch charakteristisch, dafs sie beim Erwärmen mit verd. Schwefels. keinen Formaldehyd, jedoch unter gewissen Bedingungen p-Toluidin, bezw. Xylidin abspalten, woraus sich ergiebt, dafs der eine Toluidinrest mit Stickstoff an das Kohlenstoffatom gebunden ist, und dafs die Prod. Derivate des o-Amidobenzylanilins sind.

Dargestellt und beschrieben wurde 1. das Kondensationsprod. von Formaldehyd mit p-Toluidin (*o-Amido-m-xylol-p-toluidin*:



Dasselbe ist ll. in Ä., Bzl. und h. A. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiert er in flachen Prismen vom F. 86°. 2. Kondensationsprod. von Formaldehyd mit m-Xylidin (*o-Amidomesidyl-m-xylidin*:



Dasselbe ist ein gelbes, nicht krystallisierbares Öl. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln swl. *Acetverbindung des o-Amidomesidyl-m-xylidins.* Aus h. Amylalkohol krystallisiert dieselbe in kleinen Blättchen vom F. 278°. (Patentbl. **20**. 940. DRP. 105797. 13/3. 98.; II. Zus.-Pat. zu 87934. 6/9. 95.; vgl. I. Zus.-Pat. 104230. — C. **99**. II. 950.)

Schlufs der Redaktion: den 5. Febr. 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 9. 28. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Küster und **A. Thiel**, *Das Potential des Silbers in Lösungen seiner gemischten Halogensalze.* Im Anschlufs an die Arbeit F. W. KÜSTER's über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsrkk. (Z. anorg. Ch. **19**. 81—96; C. **99**. I. 328) haben Vff. die Löslichkeit der gemischten Halogensilberndd. untersucht und als geeignetes Hilfsmittel hierzu die Messung der Potentiale, die Ag in den mit jenen Ndd. im Gleichgewicht stehenden Lsgg. zeigt, gewählt. Es werden von den Vff. vorläufig die Potentiale der Chlorbromsilberelektroden in n. Chlorbromkaliumlsgg. mitgeteilt, deren graphische Darst. den Zusammenhang zwischen der Zus. des Nd. und dem Potential der Elektrode leicht übersehen läfst. Die genaueren Angaben über die Ausführung dieser Messungen werden später mitgeteilt. (Z. anorg. Ch. **23**. 25—27. 31/1. [Nov. 1899.] Clausthal. Lab. d. Bergakademie.) DÜSTERBEHN.

F. W. Küster und **F. Crotogino**, *Über das Potential der Jodelektrode.* Vff. sind damit beschäftigt, die Abhängigkeit des Potentials einer l. Metalloidelektrode, und zwar zunächst der Jodelektrode von der Konzentration der von ihr gebildeten Kationen im umspülenden Elektrolyten experimentell zu untersuchen. Aus den heute vorläufig kurz mitgeteilten Resultaten geht hervor, dafs hier ganz analoge Verhältnisse vorliegen, wie bei den Metallelektroden. (Z. anorg. Ch. **23**. 87—88. 31/1. [Nov. 1899.] Clausthal. Lab. d. Bergakademie.) DÜSTERBEHN.

Berthelot, *Über die Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit Wasserstoff und Stickstoff unter dem Einflufs der dunklen elektrischen Entladung.* (Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 145—50. 3/2. — C. **99**. II. 411.) HESSE.

Berthelot, *Neue Beobachtungen über die chemischen Wirkungen des Lichtes, verglichen mit den Einwirkungen der dunklen elektrischen Entladung.* Der Vf. liefs direktes und diffuses Sonnenlicht auf ein Gemisch von *Benzol* mit Wasserstoff oder Argon einwirken. Eine Absorption von H oder Argon durch das Bzl. fand hierbei nicht statt, während eine solche bei der Einw. der dunklen elektrischen Entladung nach früheren Unterss. erfolgt. Mit *Schwefelkohlenstoff* wurden ähnliche Verss. angestellt. Auch hier konnte bei Einw. des Lichtes innerhalb drei Monaten eine Absorption des H oder des Argons nicht festgestellt werden. — Schwefelkohlenstoff wird bekanntlich unter dem Einflufs des direkten Sonnenlichtes rasch verändert, durch diffuses Licht dagegen nicht. Man kann den Gegensatz zwischen diesen beiden Rkk. darlegen, wenn man ein mit CS_2-Dampf gefülltes, geschlossenes Rohr in der Mitte mit grauem Papier umhüllt und so dem Sonnenlicht aussetzt. Nach einigen Tagen zeigt sich an den von der Sonne beschienenen Stellen ein brauner Niederschlag, während die vom Papier bedeckten Stellen, welche nur vom diffusen Licht getroffen werden, frei sind. Bei der Einw. der dunklen elektrischen Entladung bei diffusem Licht auf ein Gemenge von CS_2 und Argon blieb letzteres unverändert, während 60% des CS_2 in eine braune M. verwandelt worden waren. (Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 150—54. 3/2.) HESSE.

Berthelot, *Untersuchungen über die Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff.* (Ann. Chim. Phys. [7] **19.** 154—58. 3/2. — C. **99.** II. 412.) HESSE.

Henri Becquerel, *Beitrag zum Studium der Strahlung des Radiums.* Die Ablenkung der Radiumstrahlen unter dem Einfluſs des magnetischen Feldes ist im Vakuum ebenso groſs, wie in Luft. Werden verschiedene radioaktive Substanzen dem Einfluſs eines magnetischen Feldes unterworfen, so ist die Ablenkung gleich groſs, auch wenn die Intensität der Strahlung der einzelnen Stoffe sehr verschieden ist. Daraus folgt, daſs die ablenkbaren Strahlen aus verschiedenen Präparaten identisch sind. Die Strahlen, die sich senkrecht zu einem magnetischen Felde fort bewegen, beschreiben eine geschlossene Bahn, die zum Ausstrahlungspunkte zurückführt. Sie verhalten sich also wie Kathodenstrahlen. Es scheint, daſs durch das magnetische Feld eine Dispersion der Strahlen erfolgt. Aus allem ergiebt sich, daſs die Radiumstrahlen den Kathodenstrahlen sehr ähnlich sind, und wie sie aus Massen negativer Elektrizität bestehen, die mit groſser Geschwindigkeit transportiert werden. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daſs die Strahlen aus materiellen, äuſserst kleinen Teilen bestehen, die äuſserst geringe Ladungen führen. Für den Ausdruck Masse durch Ladung mal Geschwindigkeit ergiebt sich ein Wert von etwa 1500, der dem für Kathodenstrahlen nachgewiesenen nahesteht. Es ist aber bisher noch nicht gelungen, eine elektrostatische Ablenkung nachzuweisen. Es würde hierzu eine Potentialdifferenz von 20000 Volt zwischen zwei Platten von 1 cm Abstand gehören. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130.** 206—11. [29/1.*].) BODLÄNDER.

Kirstine Meyer geb. Bjerrum, *Über korrespondierende Zustände der Stoffe.* Die Abweichungen der Beobachtungen gegen die von der Theorie der korrespondierenden Zustände geforderten Druck-, Volum- und Temperaturbeziehungen können darauf beruhen, daſs die kritischen Konstanten der Stoffe nicht genau genug bestimmt sind, um daraus die korrespondierenden Drucke, Temperaturen und Volume mit Sicherheit berechnen zu können. Es lassen sich aber verschiedene Stoffe unter Annahme des Gesetzes der korrespondierenden Zustände miteinander vergleichen mit Hilfe von Formeln, aus denen die kritischen Konstanten ganz eliminiert sind. Auch dann ergeben sich aber groſse Abweichungen von dem Gesetze. Man kann den Versuch machen, ob sich bessere Übereinstimmung ergiebt, wenn man Druck, Volum und Temperatur nicht vom Nullpunkt zählt, der für die Temperatur u. das Volum doch hypothetisch ist, sondern von Anfangswerten, die für jede Substanz verschieden, für dieselbe Substanz aber bei allen Verhältnissen konstant sind. Die Prüfung erfolgte durch Verschiebung logarithmischer Kurven bis zum Zusammenfallen. Es ergab sich dabei, daſs der Druck vom Druck Null gezählt werden kann. Für Vol. und Temperatur ergaben sich Nullpunkte, die verschieden sind von den für Fluorbenzol geltenden Nullpunkten. Es können nur diese Abweichungen, nicht die absoluten Werte der Nullpunkte für jede Substanz bestimmt werden.

Es ergab sich, daſs sich auf Grund dieser Annahmen, den kritischen Konstanten und den für jede Substanz verschiedenen Nullpunkten der Volum- und Temperaturzählung für 25 Stoffe die Beziehungen zwischen Druck, Volum und Temperatur in weitem Intervall in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung berechnen lassen. Die 25 Stoffe sind: Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Zinntetrachlorid, Äthyläther, Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Methylformiat, Äthylformiat, Methylacetat, Propylformiat, Äthylacetat, Methylpropionat, Propylacetat, Äthylpropionat, Methylbutyrat, Methylisobutyrat, Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff und Chlorwasserstoff. Wahrscheinlich infolge von Polymerisation besteht die Übereinstimmung nicht für Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, Essigsäure und Wasser. Die experimentellen Zahlen sind den Verss. von RAMSAY und YOUNG entnommen. Einfache Beziehungen zwischen der Lage der Nullpunkte für

Temperatur und Volum und den kritischen Konstanten, dem Molekulargewicht oder der Konstitution scheinen nicht zu bestehen. (Z. physik. Ch. **32**. 1—38. 6/2. Kopenhagen.) BODLÄNDER.

K. Auwers, *Vermischte kryoskopische Beobachtungen.* 1. *Über das kryoskopische Verhalten von Oxyketonen in Naphtalin.* Gemeinsam mit **F. H. Betteridge**. Ebenso wie o-Oxybenzaldehyd sind auch die durch Ersatz des Aldehydwasserstoffs durch Alkyle entstehenden Ketone kryoskopisch normal. Eine Ausnahme macht p-Nitrobenzoyl-p-kresol, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot CH_3$(CO : OH = 1 : 2), dessen Molekulargewicht bei steigender Konzentration von 240 auf 182 zu sinken scheint. Die p-Oxyketone sind ebenso wie der p-Oxybenzaldehyd abnorm. Die Abnormität des p-Oxyacetophenons ist kleiner, als die des Aldehyds; auffallend ist es, daſs sie bei Wachstum der den Aldehydwasserstoff ersetzenden Gruppe wächst, so daſs p-Oxyvalerophenon fast ebenso stark, p-Oxypalmitophenon stärker abnorm ist, als der Aldehyd.

2. *Nachträge zu den Untersuchungen über das kryoskopische Verhalten substituierter Phenole in Naphtalin.* Gemeinsam mit **W. Bartsch, M. Dohrn** und **H. M. Smith.** Durch Ersatz des zum Hydroxyl o-ständigen Wasserstoffatoms im p-Oxybenzoësäuremethylester durch Chlor, Brom oder Jod wird die Anomalie der Stammsubstanz gleichmäſsig herabgesetzt, aber nicht zum Verschwinden gebracht. — p-Oxybenzaldehyd ist sehr stark abnorm, die m-Verb. weit weniger, die o-Verb. gar nicht. Eine Methylgruppe setzt die Anomalie des p-Oxybenzaldehyds nur unbedeutend herab, wenn sie zum Hydroxyl m-ständig ist, mehr, wenn sie o-Stellung, und noch mehr, wenn sie p-Stellung einnimmt. Ein Methoxyl in o-Stellung zum Hydroxyl (Vanillin) bringt die Anomalie fast völlig zum Verschwinden. — Von den zweiwertigen Phenolen sind Brenzkatechin und Hydrochinon in Naphtalin ziemlich stark abnorm. Das Guajakol als o-substituiertes Phenol ist nahezu normal, die Methyläther von Resorcin und Hydrochinon sind abnorm, aber weniger, als die Phenole.

Über Nitrosoverbindungen. Gemeinsam mit **W. Bartsch.** Die p-Nitrosoderivate sekundärer Basen, nämlich das p-Nitrosomonomethylanilin, p-Nitrosomonoäthylanilin und p-Nitrosodiphenylamin sind in Naphtalin etwas stärker abnorm, als Nitrosodimethylanilin u. p-Nitrosodiäthylanilin. Nitrosobenzol u. Azoxybenzol sind normal.

Kryoskopische Bestimmungen in Oxalsäuredimethylester. Gemeinsam mit **M. Dohrn.** Oxalsäuredimethylester als Lösungsmittel ergiebt auch bei solchen Substanzen, die in anderen Lösungsmittteln stark abnorm sind, nur wenig abnorme Molekulargewichte. Untersucht wurden: p-Nitrophenol, o-Cyanphenol, p-Cyanphenol, p-Oxybenzaldehyd, p-Oxybenzoësäuremethylester, Formanilid, Acetanilid u. Benzanilid.

Über p-Azoxyanisol als kryoskopisches Lösungsmittel. Gemeinsam mit **H. M. Smith.** Von R. SCHENCK ist als Lösungsmittel für kryoskopische Zwecke p-Azoxyanisol vorgeschlagen worden. Es ersetzt dabei der Übergang aus der klaren in die trübe krystallinische Fl. den Gefrierpunkt. Die Molekularerniedrigung des Umwandlungspunktes beträgt nach Verss. mit Naphtalin, Thymol, p-Toluidin und Phenetol nicht, wie SCHENCK angiebt, 764, sondern im Mittel 545. Mit dieser Konstante ergaben sich für Stoffe, die sonst gern abnorm sind, wie Salicylsäuremethylester, p-Oxybenzoësäuremethylester, p-Nitrophenol und p-Oxybenzaldehyd normale Molekulargewichte. Nur Benzil ergiebt in p-Azoxybenzol angenähert die von SCHENCK angenommene Konstante. (Z. physik. Ch. **32**. 39—62. 6/2. Heidelberg.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

William H. Sodeau, *Über die Zersetzung der Chlorate, mit besonderer Beziehung auf die Chlor- und Sauerstoffentwickelung.* (J. Chem. Soc. London **77**. 137 bis 150. — C. **99**. II. 243.) POSNER.

Heinrich Wohlwill, *Zur Chloratbildung. Antwort an Herrn Professor Förster.* (Vgl. S. 152.) Es ist durch die Ausführung von Förster noch keineswegs bewiesen, dafs die ClO-Ionen leichter als die Cl-Ionen unter B. von unterchloriger Säure und Sauerstoffentwickelung entladen werden. Es ist auch keineswegs widerlegt, dafs nicht auch in neutraler Lsg. der zur Oxydation von ClO- zu ClO_2-Ionen notwendige Sauerstoff von der Entladung von OH-Ionen stammt. Auch ist der Beweis noch nicht erbracht, dafs auch in alkal. Lsg. Chlorat durch die Oxydationswirkung freier unterchloriger S. entsteht. (Z. f. Elektrochemie **6**. 410—11. 1/2. Hamburg.) Bodl.

G. Dean, *Das Atomgewicht des Stickstoffs.* (J. Chem. Soc. London **77**. 117 bis 129. — C. **1900**. I. 89.) Posner.

Hans Schumann, *Über die Einwirkungsprodukte von Schwefeldioxyd auf Ammoniak.* Entgegen den Angaben H. Rose's (Pogg. Ann. **42**. 415) entsteht bei der Einw. trockenen Ammoniaks auf trockenes SO_2 nicht ein und derselbe Körper, einerlei, ob man das eine oder das andere Gas im Überschufs anwendet, sondern es resultiert bei Ggw. von überschüssigem SO_2 eine kanariengelbe, krystallinische Verb., bei Verwendung von überschüssigem NH_3 dagegen entstehen dunkelrote Krystalle oder rote, harte, krystallinische Massen. Bei der Darst. dieser beiden Verbb. mufs das Gefäfs, in dem die Rk. vor sich geht, gut (bei der gelben Verb. auf 0°, bei der roten auf —5 bis —7°) gekühlt werden; im anderen Fall bewirkt die auftretende Reaktionswärme eine teilweise Zers. Die *gelbe Verbindung* besitzt die Zus. NH_3SO_2, sie ist äufserst hygroskopisch und geht schon durch die geringste Feuchtigkeit in ein weifses Pulver von wechselnder Zus. über. Der Körper ist in W. all. zu einer farblosen, schwach sauer reagierenden Fl., die auf Zusatz von SS. SO_2 entwickelt, ohne dafs sich gleichzeitig S abscheidet. Letzteres erfolgt jedoch, wenn man die mit S. versetzte Lsg. kocht oder eine bereits einige Tage alte Lsg. ansäuert. In der frisch bereiteten, wss. Lsg. sind neben Ammoniumsalzen die SS.: H_2SO_4, H_2SO_3, Thioschwefelsäure, Trithionsäure und Pentathionsäure nachweisbar.

Der *roten Verbindung* kommt die Formel $(NH_3)_2SO_2$ zu. Sie ist weniger hygroskopisch und löst sich unter NH_3-Entw. in k. W. weniger leicht als die gelbe Verb., ist dagegen fast momentan l. in w. W. zu einer gelblich gefärbten, schwach alkal. reagierenden Fl., die sich auf Zusatz von SS. vorübergehend karmoisinrot färbt. Eine Abscheidung von S tritt erst beim Erwärmen der angesäuerten Lsg. ein. In der frisch bereiteten, wss. Lsg. lassen sich neben Ammoniumsalzen die gleichen SS. wie in der Lsg. der gelben Verb. nachweisen. Die gelbliche Farbe der frisch bereiteten, wss. Lsg. verschwindet nach etwa 12 Stunden. Die Rotfärbung durch SS. tritt bei der farblos gewordenen Fl. noch nach längerem, höchstens jedoch nach 48-stündigem Stehen derselben ein. — Um die beiden Verbb. auf einen event. Gehalt an Schwefelstickstoff zu prüfen, wurden beide mit trockenem CS_2, in dem Schwefelstickstoff zll. ist, am Rückflufskühler ausgekocht. Schwefelstickstoff wurde in keinem Falle aufgefunden, dagegen zers. sich die gelbe Verb. beim Kochen mit CS_2 unter Entw. von NH_3 und gleichzeitigem Auftreten eines dunkelroten, deutlich krystallinischen, äufserst hygroskopischen Sublimats von der Zus. $(NH_3)_4(SO_2)_3$, all. in W. zu einer gelblichen, schwach sauer reagierenden Fl., die sich im übrigen wie die frisch bereitete Lsg. der roten Verb. verhielt. Die rote Verb. entwickelt bei der gleichen Behandlung mit CS_2 zwar auch NH_3, jedoch trat eine Sublimation hier nicht ein. In einen Exsikkator über Ätzkalk gebracht, färbte sich die ausgekochte, rote Verb. nach einigen Stunden unter NH_3-Entw. gelb. Wahrscheinlich ist dieser gelbe Körper identisch mit der gelben Verb. NH_3SO_2. Eine Abspaltung von SO_2 aus der gelben Verb. im Sinne der Gleichung:

$$2NH_3SO_2 = SO_2 + (NH_3)_2SO_2,$$

wie sie von MICHAELIS und STORBECK (LIEBIG's Ann. **274**. 187—96; C. **93**. I. 979) bei den Verbb. $(NH_2R)SO_2$ ausgeführt wurde, gelang nicht. Diesbezügliche Verss. verliefen stets unter völliger Zers. der Verb. Ebenso erfolglos waren die Verss., die rote Verb. $(NH_3)_2SO_2$ durch Erhitzen unter NH_3-Abspaltung in die gelbe Verb. NH_3SO_2 überzuführen.

Gasförmiges oder flüssiges SO_2 wirkt auf *Kaliumamid* bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; wurde jedoch das Kaliumamid erhitzt und trockenes SO_2 zugeleitet, so trat bei ca. 200° die Rk. unter starker Wärmeentw., meistens sogar unter Feuererscheinung, ein. Aus dem Reaktionsprod. liefs sich jedoch eine Verb. von konstanter Zus. nicht isolieren. — MICHAELIS und STORBECK (l. c.) erhielten bei der Einw. von trockenem SO_2 auf die äth. Lsg. *aliphatischer Amine* weifse Pulver, angeblich von der Zus. $NH_2R\cdot SO_2$. Vf. hat diese Angaben deshalb nachgeprüft, weil er bei Ggw. von Ä. aus NH_3 und SO_2 nicht die Verbb. NH_3SO_2, bezw. $(NH_3)_2SO_2$, sondern primäres, bezw. sekundäres Ammoniumsulfit, weifse, krystallinische Pulver, erhalten hatte, obgleich der Ä. sorgfältig entwässert worden war. Thatsächlich war das durch direkte Einw. von SO_2 auf wasserfreies Äthylamin bei —6° gewonnene Prod. nicht weifs, sondern bestand aus einer gelben, blätterigen Krystallmasse. Diese Verb. von der Zus. $NH_2C_2H_5SO_2$ war sll. in W. zu einer farblosen, schwach sauer reagierenden Fl., in der neben der Aminbase die gleichen SS., wie in der Lsg. der Verb. NH_3SO_2, nachgewiesen werden konnten. In analoger Weise wirkt trockenes SO_2 auf wasserfreie sekundäre und tertiäre Amine ein. — Nach einer Erörterung der Frage nach der Konstitution dieser Verbb. formuliert Vf. sodann die Umsetzungsgleichungen, nach denen sich die einzelnen SS. in den wss. Lsgg. der besprochenen Verbb. bilden können. (Z. anorg. Ch. **23**. 43—66. 31/1. [1899.] Würzburg. Technol. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

E. G. Acheson, *Die Herstellung des Graphits im elektrischen Ofen.* Graphit entsteht nicht aus reiner amorpher Kohle, sondern nur durch Zers. von Carbiden. Dies folgert der Vf. daraus, dafs der bei der Darst. von Carborundum entstehende Graphit, sobald er den Kohlecylinder umgiebt, die Form des Carborundums hat. Im Inneren des Kohlecylinders bildet sich Graphit nur dann, wenn der Cylinder aus unreinem Koks bereitet ist, welcher in Form von Erden etc. Material zur Carbidbildung enthält. Koks aus Petroleumrückständen, der ziemlich rein ist, bildet keinen Graphit. (Franklin Institute; Elektrochem. Ztschr. **6**. 226—28. Februar.) BODLÄNDER.

Walter Hempel und **v. Haasy**, *Über die Darstellung von amorphem Silicium, Siliciumsulfid, Siliciumchlorid und von Sulfosilikaten.* Die in der Litteratur angegebenen Methoden zur Darst. des amorphen Si können entweder nur in sehr kleinem Mafsstabe ausgeführt werden oder liefern schlechte Ausbeuten. Dem von den Vff. ausgearbeiteten Verf. liegt die bereits von ST. CLAIRE-DEVILLE vorgeschlagene Rk. von SiF_4 auf Na zu Grunde; dieselbe geht zwischen 400 u. 500° gut vor sich u. wird zweckmäfsig in einem tiefen, gufseisernen Tiegel ausgeführt, dessen Deckel ein (mit etwas Petroleum als Sperrfl. gefülltes) Manometer trägt. Auf diese Weise wird verhütet, dafs infolge des beim Verschwinden des SiF_4 eintretenden Vakuums Luft in den App. dringt u. mit dem Na in Berührung kommt. Der App. selbst ist im Original genau beschrieben und durch eine Abbildung erläutert. Zur Entw. des SiF_4 dient ein Gemisch von 750 g Flusspat, 1125 g getrocknetem, weifsem Sand und 1500 g roher, konz. H_2SO_4. Das Gas wird in einer WOULFF'schen Flasche durch H_2SO_4 gewaschen und gelangt von dort aus in den eisernen Tiegel, dessen Dimensionen so bemessen sind, dafs 100 g Na zur Zeit verarbeitet werden können. Sobald der App. mit SiF_4 gefüllt und der Tiegel auf die richtige Temperatur erhitzt ist, trägt man 100 g Na in Portionen von je 1 g in letzteren ein, mit der Vorsicht, dafs man mit dem nächstfolgenden Zusatz solange wartet, bis das im App. entstandene

Vakuum sich ausgeglichen hat u. geringer Überdruck eingetreten ist. Man läfst den App. schliefslich im SiF_4-Strom erkalten, stöfst die dunkelbraune, poröse Reaktionsm. mit einem Steinmeifsel los, verwandelt sie rasch in ein grobes Pulver und bringt sie in ein trockenes, vorher gewogenes Gefäfs.

Das so gewonnene Reaktionsprod. enthält aufser Si u. NaF sehr grofse Mengen Na_2SiF_6. Um aus diesem Gemisch das Si zu gewinnen, wird ersteres in einem hessischen Tiegel mit so viel Na und Al zusammengeschmolzen, dafs das Na gerade genügt, um das vorhandene Na_2SiF_6 zu NaF und Si umzusetzen, und das Al ausreicht, die Gesamtmenge des Si zu lösen. Soll amorphes Si dargestellt werden, so darf die Silicium-Aluminiumlegierung nur 15 bis höchstens 16,5 °/₀ Si enthalten. Steigt der Si-Gehalt höher, so wird viel krystallisiertes, weniger reaktionsfähiges Si gebildet. Nach dem Erkalten des Tiegels — wegen der Einzelheiten des Schmelzprozesses vgl. das Original — wird dieser zerschlagen, der Regulus mechanisch von der anhaftenden Schlacke getrennt und in verd. HCl (1 + 2) eingetragen. Das ungel. gebliebene Si wird abgesaugt, nochmals mit konz. HCl ausgekocht, mit W. gewaschen u. bei 130° getrocknet. Die Ausbeute an Si beträgt 90—95°/₀, es besitzt eine graublaue Farbe und enthält noch 3—4°/₀ SiO_2, die durch Abrauchen mit HF, freilich unter gleichzeitigem Rückgang der Ausbeute auf 60—62°/₀ entfernt werden können; zugleich geht die Farbe des Si in Braun über. — Das amorphe, aus 16,5°/₀ig. Aluminiumlegierung gewonnene Si verbrennt im Cl-Strom bereits bei 280°, während das krystallinische, aus 22,5°/₀ig. Legierung abgeschiedene Si sich erst bei 340—350° entzündet. Si kann, ohne eine Oxydation zu erleiden, im Luftstrome bei 150° getrocknet werden, dagegen wird es durch HF unter B. von SiF_4 und SiH_4 erheblich angegriffen.

Darst. des Siliciumsulfids: Es gelingt, SiS_2 in einer Ausbeute von 88—90°/₀ darzustellen, wenn man amorphes Si, möglichst innig mit der dreifachen Menge S gemischt, in einem hessischen Tiegel bei 150° zusammenschmilzt u. die M. in einen auf Rotglut erhitzten hessischen Tiegel, auf welchen ein weites Porzellanrohr aufgekittet ist, portionsweise einträgt. Nach dem Erkalten wird die zusammengeschmolzene M. von SiS_2 von der Schwefelschicht getrennt, das 92—95°/₀ige Rohsiliciumsulfid durch Sublimation unter vermindertem Druck gereinigt u. das reine SiS_2 so in Form langer, schöner, weifser Nadeln erhalten.

Darst. von Siliciumchlorid: Die besten Ausbeuten (bis 98°/₀) wurden durch direktes Erhitzen von amorphem Si im Chlorstrom bei mäfsiger Rotglut erhalten.

Darst. von Sulfosilikaten: Nach vielen, vergeblichen Verss. gelang es endlich, die Verb. Na_2SiS_3 darzustellen dadurch, dafs man zuerst durch Zusammenschmelzen von metallischem Na und S in einem mit kieselsäurefreier Kohle ausgekleideten, hessischen Tiegel reines Na_2S herstellte und dieses dann mit der berechneten Menge SiS_2 in einem Porzellantiegel durch Zusammenschm. zur Vereinigung brachte. Braunschwarze M., die beim Übergiefsen mit W. in heftiger Weise H_2S entwickelt u. dabei völlig in Lsg. geht; aus der Lsg. wird auf Zusatz von SS. kein H_2S mehr entbunden. Die in gleicher Weise hergestellten Sulfosilikate des Mg, Al und Fe können durch Glühen in SiS_2 und Schwefelmetall zerlegt werden.

Quantitative Unters. von schwefelhaltigen Silikaten, Schlacken etc. auf ihren Gehalt an Sulfosilikaten: Über die zu analysierenden Substanzen wird zuerst in der Kälte, später bei Rotglut Chlor geleitet. Die Sulfosilikate zerfallen hierbei in Chlorschwefel u. Siliciumchlorid, die in mit HCl gefüllte Vorlagen geleitet werden. Die abgeschiedene SiO_2 wird in üblicher Weise bestimmt und aus ihr der SiS_2-Gehalt der untersuchten Substanz berechnet. Auf diese Weise wurden untersucht: Ultramarin (0,174°/₀), Hochofenschlacke von Kladno (0,043°/₀), ein älterer Lavastrom vom Vesuv (0,007°/₀), eine stark CaS-haltige Hochofenschlacke (0,009°/₀),

Kupferspurstein (0,107%) und eine Hochofenschlacke aus Cainsdorf (0,104% SiS_2). (Z. anorg. Ch. **23**. 32—42. 31/1.) DÜSTERBEHN.

M. Austin, *Die Konstitution des Ammoniummagnesiumarseniates der Analyse.* Ammonium u. Ammoniumchlorid neigen dazu, im Ammoniumphosphat von Mangan, Magnesium und anderen Metallen etwas von dem Metall zu ersetzen, so daſs an Ammonium zu reiche Phosphate gegenüber der idealen Konstitution entstehen. Bei dem ähnlichen Verhalten der Phosphate und Arseniate lag es nahe, auch für letztere einen derartigen Einfluſs des Ammoniumchlorids anzunehmen und diesbezügliche Unterss. anzustellen. In der That lieſs sich experimentell darthun, daſs Ammoniumchlorid aus dem gefällten Ammoniummagnesiumarseniat etwas Arsensäure in Lsg. bringt, daſs aber diese Lsg. durch hinreichend groſse Mengen des Magnesiagemisches verhindert wird. Weitere Verss. führten zu folgenden Resultaten: Wird ammoniakal. Magnesiagemisch im Überschuſs von etwa 30 ccm gegenüber der theoretisch zum Fällen des gesamten Arsens als Ammoniummagnesiumarseniat erforderlichen Menge zu der schwach sauren (von Ammoniumsalzen freien) Lsg. der Arsensäure gebracht, so daſs das Volum 300 ccm nicht übersteigt, dann entsteht ein Präzipitat von der idealen Zus. $MgNH_4AsO_4$. Wird dann das gefällte Salz mit der Waschflüssigkeit auf den Filtriertrichter gebracht und schlieſslich mit etwa 25 ccm schwach ammoniakalischem W. ausgewaschen, so geht keine Arsensäure in Lsg. Das Gewicht des sorgfältig getrockneten und geglühten Pyroarseniates entspricht alsdann genau dem gesamten anwesenden Arsen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **9**. 55—61. Kent. Chemical Laboratory of Yale University.) HAZARD.

G. Baugé, *Über einige Doppelcarbonate des Chromoxyduls.* Die Arbeit ist eine Zusammenfassung der früheren Arbeiten des Vf.'s über Chromocarbonate (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 474; **125**. 1177; **126**. 1566; **127**. 551; C. **96**. I. 793; **98**. I. 311; II. 263. 1119; **99**. I. 517). Das in einer dieser Arbeiten beschriebene *Chromoxydhydrat* hat die Formel $Cr_2O_4 \cdot 3H_2O$, nicht, wie früher (**98**. II. 1119) mitgeteilt war, $2Cr_2O_4 \cdot 3H_2O$. (Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 158—84. 3/2.) HESSE.

F. Leteur, *Über das Mitreiſsen von Chlorsilber durch Merkurochloramid.* Um Silber in Ggw. von Merkuroverbb. nachzuweisen, wird empfohlen, das Gemenge der beiden Chloride mit wss. NH_3 zu behandeln. Hierdurch soll das Merkurochlorid in Merkurochloramid, NHg_2H_2Cl, verwandelt und AgCl gel. werden. Dieses einfache Verf. ist erfolgreich, wenn AgCl in dem Gemenge in beträchtlicher Menge enthalten ist, aber es ist ungenügend im entgegengesetzten Fall. Dann bleiben, wie die eingehender beschriebenen Unterss. des Vf.'s erkennen lassen, stets gröſsere Mengen des in dem Gemenge vorhandenen AgCl ungelöst. Auch bei mehrfacher Behandlung mit NH_3 gehen nur noch unbedeutende Mengen AgCl in Lsg. Vf. empfiehlt, den nach der Behandlung der beiden Chloride mit NH_3 erhaltenen Rückstand mit w. konz. HNO_3 zu behandeln, welche mit einer Menge HCl versetzt ist, die zur Umwandlung des Merkurosoammoniumchlorids in Merkurichlorid nicht hinreicht. Falls Ag zugegen ist, bleibt ein weiſser Rückstand, welcher durch wss. NH_3 nicht geschwärzt wird und vollkommen l. in wss. NH_3 ist. Falls der Rückstand diese Eigenschaften nicht zeigt, muſs das Verf. wiederholt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 248—50. [29/1.*].) HESSE.

Wl. v. Kowalevsky, *Über wässerige Zinnchloridlösung.* Die vorliegende Unters. hat noch keinen vollständigen Aufschluſs über die Konstitution der Sn_4Cl-Lsg. gebracht. Nachgewiesen wurde, daſs $SnCl_4$ in W. einer zeitlich bequem meſsbaren Hydrolyse unterliegt, und daſs diese Hydrolyse zu einem Gleichgewichtszustande zwischen $SnCl_4$, $Sn(OH)_4$, HCl, H_2SnCl_6 und H_2O führt. Ferner ergab sich, daſs dieses Gleichgewicht sich mit der Temperatur in einem Sinne verschiebt, welcher

aus der Lösungs-, resp. Hydrolysierungswärmetönung thermodynamisch sich voraussagen liefs. Bei höherer Temperatur geht die Hydrolyse weniger weit, als bei tieferer, d. h. es ist im Gleichgewicht bei höherer Temperatur mehr $SnCl_4$, bei tieferer mehr HCl vorhanden. Die Konzentrationsbestimmungsversuche der einzelnen, am Gleichgewicht beteiligten Molekülgattungen mittels Gefrierpunktserniedrigung und Methylacetatkatalyse haben dagegen noch nicht zu einem sicheren Ergebnis geführt. (Z. anorg. Ch. **23**. 1—24. 31/1. [Nov. 1899.] Breslau u. St. Petersburg.) Düsterbehn.

Arthur Rosenheim u. **Herrmann Itzig**, *Über komplexe Palladiumsalze*. (Vgl. Rosenheim und Maass: Z. anorg. Ch. **18**. 331; C. **99**. I. 429.) *Kaliumpalladiumjodonitrit* (I.), purpurrote, prismatische, an der Luft ziemlich schnell verwitternde Nadeln, erhalten durch Auflösen von Palladiumjodür in einer konz., wss. Kaliumnitritlsg. bei Wasserbadtemperatur u. Konzentrieren der Lsg. über H_2SO_4. Die wss.

I. $\left(Pd^{J_2}_{(NO_2)_2}\right)K_2 \cdot 3H_2O$ II. $\left(Pd^{C_2O_4}_{(NO_2)_2}\right)K_2$ III. $\left(Pd^{Cl_2}_{SO_3}\right)(NH_4)_2 \cdot H_2O$

Lsg. des Salzes ist ziemlich unbeständig. — *Kaliumpalladiumoxalatonitrit* (II.), schöne, gelbe Nadeln, swl. in k., ll. in h. W., erhalten durch Behandeln einer wss. Lsg. von Kaliumpalladiumnitrit, $[Pd(NO_2)_4]K_2 \cdot 2H_2O$, mit der berechneten Menge Oxalsäure bei Wasserbadtemperatur. — *Ammoniumpalladiumtrichlorosulfit* (III.), feuerrote, grofse, durchsichtige, ll. Krystalle, erhalten durch Auflösen von Ammoniumpalladiumchlorür, $(NH_4)_2PdCl_4 \cdot H_2O$, in einer konz. Lsg. von neutralem Ammoniumsulfit und Stehenlassen der Lsg. über H_2SO_4. Eine krystallographische Unters. dieses Salzes wurde von A. Sachs in Breslau ausgeführt. (Z. anorg. Ch. **23**. 28—31. 31/1. [27/11. 1899.] Berlin. N. wiss.-chem. Lab.) Düsterbehn.

Organische Chemie.

Samuel Smiles, *Die Einwirkung von Alkyljodiden auf die Merkurijodidsulfide der aliphatischen Reihe*. (J. Chem. Soc. London **77**. 160—68. — C. **1900**. I. 280. London. University College.) Porner.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Einwirkung von Kupfer auf Acetylen. Bildung eines hochmolekularen Kohlenwasserstoffes, des Cuprens*. Leitet man Acetylen über blankes Kupfer, welches auf 180—250° erhitzt ist, so bildet sich ein KW-stoff, welcher vom Vf. *Cupren* genannt wird, u. welcher die Zus. $(C_7H_6)_n$ hat. Derselbe ist eine feste, gelbe, mehr oder weniger dunkel gefärbte M., welche beim Verbrennen einen aromatischen Geruch verbreitet und hierbei einen kleinen Rückstand von Kupferoxyd bildet (Kupfergehalt: 1,7—3%). Der KW-stoff wird von keiner der bekannten Fll. in irgend beträchtlicher Menge gelöst, konz. H_2SO_4 wird auch bei längerer Einw. nicht gefärbt, HNO_3 scheint ihn langsam unter B. nitrierter Prodd. anzugreifen. — Die Darlegung von H. Alexander (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2381; C. **99**. II. 749), dafs der durch Einw. von Acetylen auf Cu entstehende KW-stoff ein einfaches Polymerisationsprod. des Acetylens sei, ist ungenau. Denn bei der Rk. entwickeln sich Gase, welche im wesentlichen aus Äthylenverbb. bestehen. Das Cupren mufs daher wasserstoffärmer als Acetylen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 250—52. [29/1.*].) Hesse.

W. G. Mixter, *Über die Explosionsprodukte des Acetylens*. Vf. studierte die Explosion des Acetylens, um seine Hypothese, die Moleküle müfsten hinreichend dicht gelagert sein, wenn sich eine Explosion in einem Gas ausbreiten solle, zu begründen oder als unzutreffend aufzugeben. Bei einer ersten Versuchsreihe stand ein weiteres Rohr mit S-, bezw. knieförmig gebogenen engeren in Zusammenhang, das

Ganze wurde mit Acetylen gefüllt und höheren Temperaturen im VICTOR MEYER-Ofen ausgesetzt. Liefs man alsdann starke Funken durch den weiten Rohrtei schlagen, so fand zwar eine Explosion statt, dieselbe pflanzte sich aber unter 325° nicht einmal bis in die engen Rohrabschnitte fort. Bei den höheren erzielbaren Temperaturen entstanden auch Kondensationsprodd., aber so langsam, dafs das Resultat nicht beeinflufst wurde. Wurde das Gas $1^1/_2$ Stunde lang auf die höchst mögliche Temperatur (etwa 500°) erhitzt, so entstand auf den Platindrähten ein schwarzer Überzug, auf dem Glas ein flimmernder Nd. und das übrig bleibende Gas besafs zwei Drittel des ursprünglichen Volums. Da bei allen diesen Experimenten Acetylen sich nach der Explosion noch vorfand, wurde bei einer weiteren Versuchsreihe das Gas unter Druck gebracht. Dies geschah in U-Röhren. Auch hier war stets in dem nach der Explosion zurückbleibenden Gas noch Acetylen vorhanden. Wenn frühere Versuche dargethan haben, dafs bei 5—30 Atmosphären Druck die Explosionsprodd. des Acetylens fester Kohlenstoff und H sind, so ist durch Vf. erwiesen, dafs bei 3 Atmosphären in Glasröhren von 20 oder weniger Millimeter Durchmesser sich das Acetylen nicht vollständig zersetzt. Weitere Verss. wurden in einem oben und unten verschlossenen Eisencylinder von 7,5 cm Durchmesser angestellt. Auch hier, und zwar selbst dann noch, wenn dafür gesorgt wurde, dafs sich das Volum im Momente der Explosion nicht ändern konnte, blieb stets ein Rest von unzersetztem Acetylen nachweisbar. Was nun diesen stets neben C, H und Kondensationsprodd. nachweisbaren Gehalt von 4—6% Acetylen nach der Explosion anlangt, so ist Vf. geneigt, zu glauben, dafs derselbe aus nach der Explosion neu gebildetem Acetylen bestehe, denn es läfst sich nicht annehmen, dafs irgend welches Gas in den Apparaten nicht reichlich bis zur Zersetzungstemperatur erhitzt würde. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **9**. 1—8.) HAZARD.

A. Béhal, *Über die gemischten Anhydride der acyklischen und cyklischen Säuren.* Über den gröfseren Teil dieser Arbeit wurde bereits früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 681; C. **99**. II. 1047) berichtet. Vf. vervollständigt in der vorliegenden Arbeit die früheren Unterss. durch das Studium des *Benzostearinsäureanhydrids* (MALERBA, LIEBIG's Ann. **91**. 104) und folgert aus seinen Verss., dafs dieses gemischte Säureanhydrid nicht existiert, dafs vielmehr die bei der Einw. von Benzoylchlorid auf stearinsaures Na entstehende Verb. das *Stearinsäureanhydrid*, F. 72°, ist. (Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 274—88. 3/2.) HESSE.

Henry Jackson, *Bildung von α- und β-Akrose aus Glykolaldehyd.* (J. Chem. Soc. London **77**. 129—33. — C. **1900**. I. 285. Cambridge. University Chemical Lab.) POSNER.

H. Flemming, *Darstellung von Harnstoff aus Guanidin.* Seitdem Guanidinsalze rein u. billig im Handel zu haben sind, kann man chemisch reinen Harnstoff leicht nach der zuerst von BAUMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 1376) angegebenen Methode erhalten. Die wss. Lsg. eines beliebigen Guanidinsalzes wird sd. durch Baryt zers., der Barytüberschufs entfernt, das Filtrat eingedampft u. der Harnstoff aus A. umkrystallisiert. (Chem.-Ztg. **24**. 56. 24/1.) WOY.

Richard Haliburton Adie und **Kendall Colin Browning**, *Die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Kaliumferrocyanid.* (J. Chem. Soc. London **77**. 150 bis 160. — C. **1900**. I. 175. Cambridge. ST. JOHN's College.) POSNER.

F. D. Chattaway und **K. J. P. Orton**, *Substituierte Stickstoffchloride und ihre Beziehung zur Halogensubstitution in Aniliden und Anilin. II. Teil. Die Trichlorphenylacylstickstoffchloride.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 179.) Die Darst. der neu beschriebenen Verbb. geschieht durch Zusatz eines kleinen Über-

schusses von Chlorkalklsg. oder Kaliumhypochloritlsg. zu einer Lsg. des Chloranilids. (J. Chem. Soc. London **77**. 134—37. St. BARTHOLOMEW's Hospital. Chem. Lab.) POSNER.

James H. Ransom, *Über o-Oxyphenylurethan und o-Aminophenyläthylcarbonat.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 199—205. 22/1. [10/12. 1899.]. — C. **1900**. I. 413. ABENDT.

Eugène Charabot, *Entstehen der Terpenverbindungen in der Lavendel.* In entsprechender Weise wie früher (S. 260) hat Vf. die Entw. der verschiedenen Bestandteile des Lavendelöles dadurch zu ermitteln versucht, dafs er das Öl aus der Lavendel in den verschiedenen Entwickelungsstadien der Pflanze untersuchte. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Untersuchung zusammengestellt. Das Öl I. war aus den Pflanzen, welche kaum Knospen trugen, das Öl II. aus blühenden Pflanzen gewonnen u. das Öl III. in dem Moment destilliert worden, als die Blüten eintrockneten.

	I.	II.	III.
D^{15}	0,8849	0,8854	0,8821
Drehungsvermögen	—6° 32′	—6° 48′	—6° 50′
Gehalt an SS. (Essigsäure) pro Liter	0,5241 g	0,4716 g	0,3846 g
Estergehalt (Mittel)	36,6%	40,4%	39,75%
Drehungsvermögen des Öles nach der Verseifung desselben	—7° 45′	—8° 35′	—9° 10′
Erhöhung des Drehungsvermögens nach der Verseifung	1° 13′	1° 47′	2° 20′
Gehalt an freien Alkoholen	21,0%	16,7%	18,9 %
Gesamtalkoholgehalt	49,8%	48,4%	50,25%

Aus diesen Daten ergiebt sich, dafs 1. der Säuregehalt des Öles mit dem weiteren Wachstum der Pflanze kleiner wird. 2. Der Estergehalt wird gröfser bis zum vollständigen Aufblühen der Pflanze, dann vermindert sich derselbe. 3. Der Gehalt an freien Alkoholen u. der Gesamtalkoholgehalt des Lavendelöles wird bis zum vollständigen Aufblühen kleiner, während gleichzeitig der Estergehalt erhöht wird. Beim Verwelken der Blüten wird das Öl reicher an Alkoholen, ärmer an Estern. Also auch beim Lavendelöl findet die beim Bergamottöl festgestellte Erscheinung statt, dafs erst die Alkohole entstehen und diese dann durch die Säuren esterifiziert und zum Teil dehydratisiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 257—59. [29/1.*] Sorbonne. Organ. Lab.) HESSE.

A. Haller und **P. Th. Müller,** *Über die Molekularvolume einiger Campherderivate.* Es wurden die D. von Lsgg. mehrerer Stoffe in Toluol bestimmt, und es wurden daraus die Molekularvolume der gel. Stoffe berechnet. Untersucht wurden: *Benzylidencampher, Cuminalcampher, o-Methylbenzylidencampher, m-Methylbenzylidencampher, p-Methylbenzylidencampher, Benzylcampher, Cuminylcampher, Äthylsaligenylcampher, m-Methoxybenzylcampher, p-Methoxybenzylcampher, Campher, Borneol, Camphocarbonsäuremethylester, Piperonalcampher, Piperonylcampher, neutrales Succinat des Camphers, Camphersäuremethylester.* Von letzterem Stoff wurde auch $D^{20}{}_{4}$. im reinen Zustande zu 1,0779 bestimmt. Der *Camphocarbonsäuremethylester* hat im reinen Zustande $D^{20}{}_{4}$. 1,0820. Die beobachteten wurden mit den nach der Formel von I. TRAUBE berechneten Werten verglichen. Es lassen sich aus den Zahlen Schlüsse über die Anzahl der geschlossenen Kerne in den Campherderivaten ziehen. Macht man bestimmte noch zu prüfende Annahmen über den Einflufs der beiden im Campher vorhandenen Ringe auf das Molekularvolum, so läfst sich auch das Molekulargewicht der Campherderivate aus den Dichten der Lsgg. berechnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 221—25. [29/1.*].) BODLÄNDER.

Bevan Lean, *Dibrombutantetracarbonsäureester und die Synthese der Tetrahydrofurfuran-2,5-dicarbonsäure.* (J. Chem. Soc. London 77. 103—16. — C. 99. II. 1109. Manchester. The Owens College and Ackworth School.) Posner.

J. Bougault, *Einwirkung von Jod auf Antipyrin.* Die früher (J. Pharm. Chim. [6] 7. 161; C. 98. I. 858) beschriebene Methode kann auch zur *Bestimmung von Hypnal* (Verb. von Antipyrin mit Chloralhydrat) u. *Salipyrin* (Verb. von Antipyrin mit Salicylsäure) benutzt werden. Einem Gramm Hypnal entspricht eine Absorption von 0,7185 g Jod und einem Gramm Salipyrin eine solche von 0,7791 g. Alle Verbb. des Antipyrins können indessen mittels dieser Methode nicht bestimmt werden, so z. B. nicht die Mischungen von Antipyrin mit den meisten Phenolen, mit aromatischen Aminen, mit Terpenkohlenwasserstoffen und allen anderen Verbb., welche Jod in alkoh. Lsg. und in Ggw. von Sublimat absorbieren.
Über den Verlauf der früher (l. c.) beschriebenen Rk. hat Vf. einige Unterss. angestellt. Aufser dem Jodantipyrin entstehen bei dieser Rk. komplizierte Verbb. dieses Körpers mit Hg-Verbb. Läfst man Jod unter den l. c. beschriebenen Bedingungen auf Antipyrin einwirken, so entsteht kein Nd. Arbeitet man aber in konzentrierteren Lsgg., so entsteht ein Nd. einer Verb. des Jodantipyrins mit Hg-Verbb. So wird z. B. die komplizierte *Verbindung* $(C_{11}H_{11}JN_2O)_4 \cdot HgCl_2 \cdot HgJ_2 \cdot 2HCl$ erhalten, wenn man 2,54 g (1 Mol.) Jod, 1,88 g Antipyrin und ca. 5 g Sublimat je in 30 ccm 95%igem A. löst, auf 70—80° erwärmt, mischt und abkühlt. Die Verb. bildet weifsgelbliche Krystalle, sie entsteht nach der Gleichung:

$$4C_{11}H_{12}N_2O + 4J_2 + nHgCl_2 =$$
$$(C_{11}H_{11}JNO_2)_4 \cdot HgCl_2 \cdot HgJ_2 \cdot 2HCl + HgJ_2 + 2HCl + (n-3)HgCl_2.$$

Nach dieser Gleichung müssen 3 Mol. $HgCl_2$ (2,03 g in obigem Beispiel) zur B. der komplizierten Verb. hinreichen, was durch den Vers. in der That bestätigt wurde. Wendet man aber noch weniger Sublimat (1,35 g) an, so entsteht die *Verbindung* $(C_{11}H_{11}JN_2O)_2 \cdot HgJ_2 \cdot HCl$, und zwar nach der Gleichung:

$$4C_{11}H_{12}N_2O + 4J_2 + 2HgCl_2 + 2[(C_{11}H_{11}JN_2O)_2 \cdot HgJ_2 \cdot HCl] + 2HCl.$$

Aus diesen Unterss. folgert der Vf., dafs bei der Einw. von Jod auf Antipyrin in Ggw. von Sublimat zuerst das Antipyrin 1 Mol. Jod addiert, dann 1 Mol. HJ unter B. von Monojodantipyrin abspaltet. Diese HJ zers. dann $HgCl_2$ unter B. von HgJ_2 und HCl. (J. Pharm. Chim. [6] 11. 97—100. 3/2.) Hesse.

J. Bougault, *Über das Jodantipyrin.* Diese Verb. kann durch Behandeln der im vorst. Ref. beschriebenen Verb. $(C_{11}H_{11}JN_2O)_4 \cdot HgJ_2 \cdot HgCl_2 \cdot 2HCl$ mit einer Lsg. von KJ, welche durch Na_2CO_3 alkal. gemacht ist, dargestellt werden. Das Jodantipyrin entsteht auch bei der Behandlung von Antipyrin in wss. Lsg. mit Jod in Ggw. von Na-Acetat. In Anbetracht der geringen Löslichkeit des Jodantipyrins (100 ccm W. lösen bei 17° ca. 0,08 g auf), kann auch dieses Verf. zur Bestimmung des Antipyrins angewandt werden, indem man einfach die Menge des ausgefällten Jodantipyrins wägt. (J. Pharm. Chim. [6] 11. 100—2. 3/2.) Hesse.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Rosenstiehl, *Über die Vermehrung der Hefen ohne Gärung in Gegenwart einer begrenzten Luftmenge.* Nach den Unterss. von Pasteur zeigen sich die Lebensfunktionen der Hefen in zuckerhaltigen Lsgg. in verschiedener Weise, je nachdem die Luft freien Zutritt hat oder nicht. Im ersten Falle vermehren sie sich, im zweiten Falle bewirken sie Gärung. Bei der bakteriologischen Unters. von Äpfelmost beobachtete Vf. mehrere Male Vermehrung der Hefe ohne Entw. von CO_2, u. zwar

bei beschränkter Luftzufuhr, wobei man das Gegenteil hätte erwarten sollen. Aus seinen Unterss., welche Vf. eingehender beschreibt, folgert er, dafs die Ggw. des Tannins oder einer anderen durch Gelatine koagulierbaren Substanz die Ursache dieser Erscheinung war. Insbesondere aber ergiebt sich aus den Verss. des Vf.'s die Thatsache, dafs von den von Pasteur beobachteten Lebensfunktionen der Hefe die Fähigkeit der Vermehrung zuletzt verschwindet, wenn man die Lebensthätigkeit der Hefe abschwächt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 195—98. [22/1.*].) Hesse.

S. M. Babcock und **H. L. Russell**, *Galaktase, das der Milch eigentümliche proteolytische Ferment, seine Eigenschaften und seine Wirkung auf die Proteïde der Milch.* (Forts. v. S. 430.) Vff. liefsen in zwei neben einander laufenden Versuchsreihen alle Enzyme tierischen Ursprungs zugleich mit einer Bakterienkultur (Bac. subtilis), welche eine digestive Wirkung auf Proteïde ausübt, u. eine Anzahl anderer Kulturen, sowie das Trypsin, prüfen. Sie benutzten dazu frische Separatormilch, die sterilisiert war und darauf mit Enzymen u. Bakterienkulturen versetzt wurde. Die emzymhaltigen Milchproben erhielten einen Zusatz von 2% Chlf. Die Galaktaselsgg. wurden aus frisch bereiteten zentrifugierten Schlammextrakten erhalten. Vff. untersuchten die angesetzten Proben in Zeiträumen von 1, 2, 4, 8 und 16 Wochen auf Albumin u. Caseïn (Albumin, Globulin, Caseïn) durch ihr Verhalten zur Hitze und Essigsäure, Albumosen mittels Zinksulfat, Peptone mittels Tannin und Phosphorwolframsäure; die nicht durch Reagenzien niedergeschlagenen Substanzen rechnen sie zu den Amidverbb. (Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure etc.), das Ammoniak wurde durch Magnesia bestimmt.

Die proteolytischen Fermente zeigten eine entschieden mit der Zeit fortschreitende B. von l. N-Prodd. Pepsin ist von den anderen proteolytischen Fermenten dadurch unterschieden, dafs in derselben Milch, welche mit den anderen digestiven Fermenten benutzt wurde, keine Digestion eintrat, indem der l. N unverändert blieb. Wenn jedoch derselben Milch 0,10% Milchsäure hinzugefügt wurde, trat deutliche proteolytische Wirkung auf; dies würde anzeigen, dafs die anscheinende Säuerung der Milch, die durch die Benutzung von Phenolphthalin als Indikator bewirkt wird, von sauren Salzen und Caseïn u. nicht von freier S. herrührt, denn Pepsin wirkt immer in Lsgg., die freie S. enthalten. Dies wird noch weiter dadurch gestützt, dafs das Ferment Rennin in dieser gekochten Milch nicht einmal Gerinnung verursachte, aber wenn sie angesäuert wurde, trat schnell Gerinnung ein. — Von den nicht digerierenden Bakterienkulturen bewirkten die Milchsäurebacillen und die Gas erzeugenden Arten keine wahrnehmbare Zunahme des l. N. — Das Studium der proteolytischen Zerss. zeigt immer, dafs ein gewisser Betrag von N vorhanden ist, der durch die verschiedenen Fermente nicht beeinflufst wird. Ein Teil davon ist das Nukleïn der Proteïdmoleküle, aber der gröfste Teil rührt von der Anhäufung von Zersetzungsnebenprodd. her, welche die Fortdauer der Digestion stören. Das Mafs der Veränderung variiert je nach den verschiedenen Fermenten, u. dies erklärt sich durch die verschiedene Menge der hinzugefügten Fermente oder durch eigentümliche Unterschiede in der Wirkung dieser Fermente. In solchen Fällen, in denen von einander unabhängige doppelte Reihen ausgeführt wurden (Trypsin und Kulturen des Bacillus subtilis), wurde eine überraschende Übereinstimmung der analytischen Resultate bemerkt.

Das Proteïdmolekül wurde von allen benutzten Enzymen stark angegriffen, indem die Zersetzungsprodd. von der kompliziert zusammengesetzten Albumose bis zu den einfach gebauten Amidverbb. reichten und selbst bis zum Ammoniak herabgingen. Trypsin und Pankreatin unterschieden sich von der Galaktase und den von den benutzten Bakterienkulturen herstammenden proteolytischen Enzymen dadurch, dafs von der letzteren Gruppe immer Ammoniak erzeugt wird, während die Experimente

mit Milch, Trypsin und Pankreatin keine abschätzbare Menge davon hervorbrachten, wie durch die gewöhnlichen Methoden der NH_3-Bestimmung bewiesen wird. Während also Vff. im stande waren, nachzuweisen, daſs Ammoniak in der Milch als Resultat der Trypsinverdauung nicht gebildet wird, haben HIRSCHLER und STADELMANN gezeigt, daſs kleine Mengen von NH_3 in fibrinhaltigen Lsgg. entstehen. Möglicherweise kann dieser Unterschied von der Art des benutzten Proteïds abhängen, oder die in Milch erzeugte Menge von NH_3 kann zu gering sein, als daſs sie durch die angewendete Methode nachgewiesen würde. (Schluſs folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. II. **6**. 45—50. 24/1.) PROSKAUER.

Antonio Cesaris-Demel, *Über das verschiedene Verhalten einiger Mikroorganismen in einem gefärbten Nährmittel.* Vf. hatte früher eine Abkochung von Leber als Nährflüssigkeit benutzt, in der Bact. coli unter Gärungserscheinungen u. Trübung wächst, während beim Wachstum von Typhusbacillen diese Erscheinungen nicht eintreten. GORBUNOFF fand, daſs Bact. coli darin S. erzeugt, die sich durch die Rötung zugesetzter Lackmuslsg. kenntlich macht, daſs aber Typhusbacillen den Indikator entfärben, indem sie ihn unl. machen. Daher findet man im letzten Falle am Boden des Gefäſses einen bläulichen Nd. Diese Prozesse gehen innerhalb 24 Stdn. vor sich. Läſst man die Kulturen 2 Tage bei 37° stehen, so entfärben sie sich nach Vf., um nach weiteren 24 Stdn. violett gefärbt zu erscheinen. Die Typhuskulturen nahmen am zweiten Tage eine deutliche rosa Färbung an und behielten diese bei. Vf. hat verschiedene andere Bakterienarten auf ihr Verhalten in der mit Lackmus versetzten Leberbrühe untersucht u. behauptet, daſs das Aussehen, die Anordnung, die Färbung des Nd. charakteristische Unterscheidungsmerkmale für einige Mikroorganismen bieten. Fast jeder Mikroorganismus hat ein eigenes Verhalten. — Züchtet man Typhus- und Colibacillen im erwähnten Nährmedium unter Luftabschluſs, so röten alle beide die Brühe nach 24 Stdn., entfärben sie nach 48 Stdn., und diese Farblosigkeit bewahren beide Mikroben der Fl. so lange, als ihr anaërobes Leben dauert. Bringt man sie mit der Luft in Berührung, so färben sie sich augenblicklich wieder und zwar deutlich rosa. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **26**. 529—40. Turin.) PROSKAUER.

E. Koch und **G. Fuchs**, *Über den antibakteriellen Wert des Akroleïns.* Ein Vergleich der antibakteriellen Wirkung des Akroleïns und des Formaldehyds ergab, daſs in geringeren Konzentrationen, als 0,25 u. 0,5%ig. Lsgg. ersteres diesem überlegen war. Im allgemeinen erwies sich das Akroleïn auch praktisch als ein stärkeres baktericides Mittel, wo es sich um weniger resistente Bakterien handelte. Die Einw. auf Sporenbildner muſs noch besonders geprüft werden. Über Verss., Wohnräume mit Akroleïn zu desinfizieren, die vorläufig befriedigend ausgefallen waren, werden Vff. noch Mitteilungen machen. (Centr.-Bl. f. Baker. u. Parasitenk. I. **26**. 560—61. Aachen.) PROSKAUER.

Friedrich Müller, *Über das Reduktionsvermögen der Bakterien.* Vf. hat seine Unterss. über das Reduktionsvermögen der Bakterien fortgesetzt (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **26**. 51; C. **99**. II. 447) und als Farbstoffe, auſser dem Methylenblau und Lackmus, das Rosanilinacetat und indigoschwefelsaure Natrium benutzt. Unter den die Nährböden zusammensetzenden Substanzen äuſsert beim Kochen Agar starkes, Bouillon dagegen geringes Reduktionsvermögen. Die Reduktion der Farbstoffe durch Bakterienkulturen findet auſserhalb des Bakterienleibes statt; sie wird durch von den Bakterien ausgeschiedene Stoffwechselprodd. hervorgerufen, welche nicht nur direkt nach ihrer Ausscheidung, sondern noch längere Zeit nachher reduzierend wirken, allmählich aber durch den Luftsauerstoff zerstört werden. Viele Bakterien nehmen während des Lebens Farbstoffe in sich auf; die sogen. farbstoff-

bildenden lassen in der Regel eine Farbstoffaufnahme aus dem Nährboden nicht erkennen. Das gleiche ist der Fall bei Milzbrand-, Heubacillen u. Proteusarten. Am ausgesprochensten waren die Reduktionserscheinungen stets bei Methylenblau und Lackmus, weniger beim Rosanilin. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **26**. 801 bis 819. Hg. Inst. Freiburg i/B.) PROSKAUER.

Brieger, *Weitere Untersuchungen über Pfeilgifte.* Vf. hat das Pfeilgift der Wagogo (Deutsch-Ostafrika) untersucht, das zum Vergiften der Elefantenpfeilspeere benutzt wird. Es wird von zwei Bäumen, der Candelaber Euphorbie und einem anderen, dem Namen nach dem Vf. nicht bekannten Baume gewonnen. Der Saft der Bäume wird andauernd gekocht, die schwarze M. in Maisblätter gewickelt und ist so zum Gebrauche fertig. Aus diesen Massen hat Vf. das Gift durch A. extrahiert u. aus der Lsg. den wirksamen Bestandteil durch Fällen mit Bleiessig in reiner Form erhalten. Seinem physikalischen, chemischen und biologischen Verhalten nach ist das *Wagogogift* identisch mit dem *Wakambagift* (Dtsch. med. Wchschr. **25**. Nr. 39; C. **99**. II. 1130). Es müssen also die Wakamba u. Wagogo, sowie auch die Somali den gleichen Giftproduzenten beanspruchen. In seiner toxischen Wirkung stimmt das glykosidische Gift der Afrikaner mit dem von THOMS aus Strophantus hispidus dargestellten Strophantin überein. Der Euphorbiensaft vor seiner oben geschilderten Zubereitung enthält ein schwächer wirkendes Gift. (Dtsch. med. Wchschr. **26**. Nr. 3. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. T. Moore, *Algen als Ursache der Verunreinigung von Trinkwasser.* Die hier in Frage kommenden Algen gehören zu den Schizophyceae, Diatomeae und Syngeneticeae. Die Schizophyceae zerfallen wieder, je nachdem ob die Alge aus einer oder mehreren Zellen besteht, in die Coccogoneae und Hormogoneae. Zur ersten Unterabteilung gehören Clathrocystis, Coelosphaerium u. Chroococcus, zur zweiten Nostoc, Anabaena, Aphanizomenon, Cylindrospermum, Lyngbya und Oscillatoria. Von den Diatomeae kommen hier nur wenige Arten in Betracht, doch treten diese häufig u. in grofsen MM. auf. Aus der Klasse der Syngeneticeae sind hier vor allem die Art Uroglena und in zweiter Linie die Arten Synura, Syncrypta und Uvella zu nennen. Die meisten dieser Algen erteilen dem W. einen spezifischen, unangenehmen Geruch und Geschmack. Der morphologische Bau der einzelnen, oben aufgezählten Arten und deren Fortpflanzung wird vom Vf. eingehend besprochen. In der Abhandlung findet sich ferner eine systematische Übersicht über die Schizophyceae und eine Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur. (Amer. J. Pharm. **72**. 25—36. Januar. Dartmouth Coll.) DÜSTERBEHN.

Dunbar, *Zur Frage über die Natur und Anwendbarkeit der biologischen Abwässerreinigungsverfahren, insbesondere des Oxydationsverfahrens.* In der Einleitung schildert Vf. die Entwickelungsgeschichte der sogen. biologischen Abwässerreinigungsverff. und kommt dabei zu dem Schlusse, dafs sämtliche unter den verschiedensten Namen beschriebenen Methoden, wie das Verf. von MÜLLER-SCHWEDER, DIBDIN u. dergleichen, auf der intermittierenden Filtration beruhen, die man kurz als „*Oxydationsverfahren*" zusammenfassen kann. Hierzu hat man auch die intermittierende Filtration im offenen drainierten Boden zu rechnen.

Vf. beschreibt alsdann den Bau und Betrieb der von ihm benutzten Klärversuchsanlage in Hamburg und die Beschaffenheit der für seine Versuche dienenden Abwässer (Krankenhausabwässer), die er dabei mit „normalen städtischen Abwässern" vergleicht u. als gleichbedeutend für die Resultate ansieht. Erwähnt sei noch, dafs

seine Oxydationsräume mit Schlacke der Hamburger Müllverbrennungsanstalt beschickt waren. Die von letzteren ablaufenden Abwässer enthielten durchschnittlich 34 mg suspendierte Bestandteile, während das Abwasser vor der Reinigung 148 bis 312 mg solcher Stoffe im Liter besafs. Daraus schliefst Vf., „dafs dem Schlackenkörper eine durchgreifende Filterwirkung nicht zukommt“. In bezug auf Herabsetzung des Grades der Oxydierbarkeit durch das Oxydationsverf. standen, bei der geübten Betriebsweise und Inanspruchnahme des Oxydationskörpers, die erzielten Ergebnisse nicht wesentlich denjenigen nach, welche bei guten Rieselfeldern erhalten zu werden pflegen. Wo man Abwässer von der Eigenschaft der Fäulnisfähigkeit zu befreien hat, kommt es also nicht so sehr auf die Entfernung oder Herabminderung der ursprünglich vorhandenen Mengen bestimmter Elemente oder Verbb. derselben an, als vielmehr darauf, dafs das Eiweifs und die übrigen komplizierten organischen Substanzen abgebaut und ihre Komponenten ausgiebig oxydiert werden. Um diesen Effekt zu ermitteln, benutzt Vf. die Oxydierbarkeitsbestimmungen mit Chamäleon, welche er für diesen Fall als besseren Wertmesser ansieht, als die Bestimmung der verschiedenen Formen der Stickstoffverbb. Bei dem Aufenthalt in den Oxydationsräumen findet Entw. von CO_2 statt. Dafs hier thatsächlich ein relativ sehr energischer Oxydationsprozefs vor sich geht, schliefst Vf. auch daraus, dafs die Temperatur in dem entleerten Schlackenkörper stets steigt, und das gleiche gilt für das in diesem Teil der Anlage sich aufhaltende Abwasser.

Hinsichtlich der Schlammvertilgung glaubt Vf. aus seinen Verss. schliefsen zu müssen, „dafs die Aufnahmefähigkeit des Schlackenkörpers innerhalb eines neunmonatlichen regelmäfsigen Betriebes, innerhalb welcher Zeit der Schlackenkörper 240-mal gefüllt wurde, um nicht mehr als etwa 3% zurückgegangen war. Es liegt deshalb begründete Hoffnung vor, dafs sich eine Reinigung dieses Körpers innerhalb einer geraumen Zeit nicht notwendig erweisen wird“.

Die Ergebnisse seiner Verss. fafst Vf. dahin zusammen, dafs man Abwässer, die nach ihrer Herkunft und ihrem Schmutzgehalt, sowie ihrem ganzen Verhalten städtischen Abwässern direkt vergleichbar sind, in Mengen, die den Abwässern von 25000—30000 Personen pro Hektar entsprechen, Monate lang und voraussichtlich noch viel länger — die Aufnahmefähigkeit hat, wie oben gesagt, um 3% abgenommen, die qualitative Leistungsfähigkeit dagegen eher zu- als abgenommen —, ohne Anwendung von Chemikalien durch das in Rede stehende Oxydationsverf. bis zu einem Grade zu reinigen vermag, der durch Rieselfelder nur in den seltensten Fällen erreicht wird. Von den zahlreichen Rieselfeldern, welche Vf. zu beobachten Gelegenheit hatte, waren es nur die Pariser Rieselfelder, die einen annähernd gleich guten Reinigungseffekt aufzuweisen hatten, wie der Hamburger Oxydationskörper mit nachfolgender Sandfiltration.

Zum Schlufs werden noch Fischversuche, Versuche mit forciertem Betriebe geschildert und die Kostenfrage beleuchtet. Ein Vergleich des Oxydationsverf. mit dem „*Faulkammerverfahren*“ zeigte, dafs man das erstere für mindestens gleichwertig, jedoch rationeller und in der Regel weniger kostspielig, als dieses, zu halten hat. Unter Umständen wird wegen lokaler Eigentümlichkeit das Faulkammerverf. vorzuziehen sein. (Dtsch. Viertl. f. öff. Ges. **31.** 625—72. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst. — Im Auszuge vgl. auch J. f. Gasbel. **43.** 59—62 u. ff.) PROSKAUER.

Carl Enoch, *Eine neue Desinfektionsmethode mittels Formaldehyd.* Vf. wählte als Formaldehydgasentwickler die sogen. *Carboformal-Briquettes Krell-Elb.* Es sind dies Patronen in abgewogenen Quantitäten von festem Paraformaldehyd, deren jede einzeln in einer Kohlehülse liegt, die letztere nach dem einmaligen Anglühen weiter glimmt und Hitze genug entwickelt, um das Paraformaldehyd in Formaldehydgas zu verwandeln, ohne jedoch eine Entzündung zu bewirken. Bei Typhus-, Diphtherie-,

Cholera-, Colibacillen und Staphylokokken reichte 1 g Formaldehyd pro Kubikmeter Raum aus, um eine genügende Desinfektionswirkung zu erzielen. Die Luft des zu desinfizierenden Raumes muſs einen hinreichenden Feuchtigkeitsgrad besitzen, der sich einfach durch Ausgieſsen eines Eimers warmen W. auf den Fuſsboden erreichen läſst. Die Verteilung des Desinfiziens wird herbeigeführt, indem man die Carboformal-Briquettes an verschiedenen Teilen und Höhen des Zimmers auslegt. Bei der Vergasung der Briquettes findet so gut wie keine Kondensation zu unwirksamem Paraldehyd statt. Handelt es sich um eine schnelle Desinfektion, so wird die Anzahl der Briquettes vermehrt. Letztere sind billig, ihre Anwendung ist überall möglich, z. B. im Haushalt, in Eisenbahnwagen, in jeder Droschke. (Hygien. Rdsch. **9.** 1274—83. Hamburg.) PROSKAUER.

G. Fr. Meyer, *Untersuchungen über das sogen. „Grauwerden" der Schlackwurst.* Nach Vf.'s Beobachtungen, die noch nicht ganz abgeschlossen sind, zeigen Schlackwürste in ihren dem Rande zu gelegenen Teilen auf die gleiche Trockensubstanz berechnet weniger Kochsalz als die mittleren Teile. Der Unterschied ist bei grau und miſsfarbig gewordenen Würsten am gröſsten. Vermutlich liegt hier ein endosmotischer Vorgang vor, der bereits kurz nach der Fabrikation durch den wasserreichen und salzarmen Darm, in den die Fleischmasse eingebracht ist, beginnt und sich fortsetzt, wenn infolge von Temperaturunterschieden sich Ndd. auf den Würsten bilden. Wahrscheinlich wird mit der diffundierenden Chlornatriumlsg. die dem Darm zunächst liegende Fleischmasse bei weiterem Austrocknen poröser bleiben, dem Eindringen der Luft gröſsere Angriffspunkte darbieten und sich grau färben. (Chem.-Ztg. **24.** 3—4. 3/1.) WOY.

T. Günther, *Über einen Fall von Zinnvergiftung.* Vf. hat den seltenen Fall einer Zinnvergiftung an sich selbst erlebt. Er aſs zum Abendbrot 10—12 Schnitte aus einer Büchse Ostseedelikateſsheringe in Weinsauce. Der sofort gemerkte strenge Geschmack wurde auf das augenscheinlich in hohem Maſse angewandte Gewürz und die groſse Menge Essigsäure geschoben. In der Nacht stellten sich plötzlich heftige Leibschmerzen ein mit Gefühl des Aufgetriebenseins in der Magengegend u. starkem Druck und Beklemmung auf der Brust. Diese Erscheinungen hörten erst nach 6 Tagen auf, während welcher Zeit neben völliger Appetitlosigkeit ein ausgeprägter metallischer Geschmack vorhanden war.

Die Unters. des Büchsenrestes ergab die Ggw. von gelöstem Zinn. 11 Heringsschnitte im Gewicht von ca. 150 g enthielten 0,1546 g Sn, 25 ccm Sauce enthielten 0,0079 g Sn, in Prozenten 0,103% und 0,0316%. Der Zinnüberzug der Büchse war vollständig zerfressen u. zum groſsen Teil bereits aufgelöst, so daſs vielleicht $^1/_8$ der ursprünglichen Büchsenwandung bloſsgelegt war. Es scheint, als habe die Fleischfaser das Zinn dem sauren Bade entzogen u. gleichsam auf sich fixiert. Die Büchse war die letzte ihrer Art u. hatte angeblich länger als $^1/_4$ Jahr gelagert. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2.** 915—17. Dezember 1899. Chem. Untersuchungsamt für d. Provinz Oberhessen in Gieſsen.) WOY.

Analytische Chemie.

G. Hüfner, *Über die gleichzeitige quantitative Bestimmung zweier Farbstoffe im Blute mit Hilfe des Spektrophotometers.* Das Verhältnis der Lichtstärken verschiedener Regionen des Spektrums von schwach alkal. Oxyhämoglobinlsgg. ist sehr konstant, vor allem das Verhältnis der Lichtstärke, welche der helle Zwischenraum zwischen den beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobinspektrums — zwischen 554 und 565 $\mu\mu$ — besitzt, zu der Lichtstärke der dunkelsten Region des breiteren

Streifens — 531,5 u. 542,5 $\mu\mu$. Das Verhältnis von ε'_o des Extinktionskoeffizienten der letzteren Region zu ε_o, dem Extinktionskoeffizienten der ersteren Region ist selbst für das Oxyhämoglobin sehr verschiedener Tierarten konstant 1,578. Ebenso ist für das reduzierte Hämoglobin $\frac{\varepsilon_r'}{\varepsilon_r}$ konstant = 0,762, wenn ε_r der Extinktionskoeffizient der Region 554 bis 565 $\mu\mu$, ε_r' der Extinktionskoeffizient für 531,5 bis 542,5 $\mu\mu$ ist. Wenn reduziertes Hämoglobin u. Oxyhämoglobin gleichzeitig in einer Lsg. vorhanden sind, so werden sich die Verhältnisse der Extinktionskoeffizienten zwischen den Werten 1,578 und 0,762 bewegen. Es läßt sich für ein Gemenge von Hämoglobin und Oxyhämoglobin deren relative Menge nach folgender Gleichung berechnen, wenn x die prozentische Menge des Hämoglobins, $100 - x$ die des Oxyhämoglobins bedeutet:

$$x = \frac{157{,}8 - 100\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}{0{,}529\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} + 0{,}414}.$$

Vf. teilt eine Tabelle mit, in der die Zahl x für die verschiedenen Werte von $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$ zwischen 1,578 u. 0,762 berechnet sind. Um nicht nur das Verhältnis der Mengen der beiden Farbstoffe, sondern ihre absoluten Mengen zu erfahren, hat man die Blutlösung nur mit Luft zu schütteln und nun die Menge des Oxyhämoglobins zu bestimmen.

Für ein Gemenge von Methämoglobin und Oxyhämoglobin wird die Gleichung abgeleitet:

$$x = \frac{157{,}8 - 100\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}{0{,}393},$$

in welcher x die Prozentzahl des Methämoglobins angiebt. Ebenso gilt für ein Gemenge von Kohlenoxydhämoglobin (x) und Oxyhämoglobin folgende Gleichung:

$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{157{,}8 + 0{,}061\,x}{100 + 0{,}497\,x}.$$

Auch für Gemenge von Methämoglobin u. Oxyhämoglobin, sowie für Gemenge von Kohlenoxydhämoglobin und Oxyhämoglobin werden Tabellen mitgeteilt. (Arch. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1900**. 39—48. 31/1.) SIEGFRIED.

A. Astruc, *Acidimetrie der organischen, mehrbasischen Säuren.* Die zwei- und dreibasischen einfachen SS., desgleichen die Oxy- und Halogenverbb. dieser SS. verhalten sich beim Titrieren mit Phenolphtaleïn, Poirrier-Blau, Lackmus u. Rosolsäure so, wie sich aus der Anzahl der COOH-Gruppen ergiebt. Dagegen ist beim Titrieren in Ggw. von Helianthin die Acidität eine geringere. Die beim Titrieren dieser SS. beobachteten Erscheinungen sind mit den thermochemischen Daten in Übereinstimmung.

Zweibasische einfache Säuren. Die *Oxalsäure*, *Malonsäure* und *Bernsteinsäure* zeigen beim Titrieren in Ggw. von Helianthin eine immer schwächer werdende Acidität. Das letzte Glied in dieser homologen Reihe, die *Sebacinsäure*, $C_8H_{16}(CO_2H)_2$, verhält sich gegen Helianthin neutral. Diese Resultate sind mit den thermochemischen Unterss. von MASSOL (Inaug.-Dissert. Paris 1893, GAUTIER-VILLARS) in Übereinstimmung. Die Malonsäure gebraucht bis zur Neutralität gegen Helianthin fast 1 Mol. Base auf 1 Mol. Säure. Die *Isobernsteinsäure* verhält sich geradeso, während für Bernsteinsäure die Menge Alkali geringer ist.

Säuren der ungesättigten KW-stoffe. *Maleïnsäure*, *Fumarsäure* und *Acetylendicarbonsäure*, welche dieselbe Anzahl von C-Atomen, aber 1, bezw. 2 Mol. H weniger enthalten, als die Bernsteinsäure, zeigen eine gröfsere Acidität, als die beim Titrieren in Ggw. von Helianthin. Ebenso zeigen *Itakonsäure*, *Mesakonsäure* und *Citrakonsäure* eine gröfsere Acidität, als die entsprechenden gesättigten SS. mit der gleichen Anzahl von C-Atomen.

Zweibasische Oxysäuren. *Tartronsäure* gebraucht bis zur Neutralität gegen Helianthin mehr als 1 Mol. Base und zeigt daher eine stärkere Acidität, als die Malonsäure. *Äpfelsäure* verhält sich bei der Titration mit Helianthin wie eine einbasische Säure. *Weinsäure* zeigt eine gröfsere Acidität als Bernsteinsäure u. Äpfelsäure. Diese Resultate sind ebenfalls in Übereinstimmung mit den thermochemischen Unterss. von Massol (l. c.). In Anbetracht der Beobachtungen desselben, dafs aus den Bildungswärmen der Salze dieser SS. sich eine Vermehrung der Affinität zu den Basen ergiebt, während man aus den von Gal und Werner bestimmten Neutralisationswärmen das entgegengesetzte Resultat schliefsen kann, darf man den Schlufs ziehen, dafs die Helianthinacidität dieser SS. eine Funktion der Bildungswärme und nicht der Neutralisationswärme ist.

Nach den früheren Unterss. des Vf.'s bewirkt die Ggw. eines Halogenatoms in der o-Stellung eine Erhöhung der Acidität der Benzoësäure. Dementsprechend verhält sich die *Trichloressigsäure* bei der Titration mit Helianthin wie eine einbasische Säure. Ebenso reagiert die *Dibrombernsteinsäure* sowohl in Ggw. von Phenolphtaleïn als auch von Helianthin zweibasisch. Durch die Ggw. der Bromatome ist also die Acidität der Bernsteinsäure erhöht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 253—54. [29/1.*] Montpellier. École de Pharmacie.) Hesse.

Franz Fessel, *Über jodometrische Säurebestimmung.* Durch die Umsetzung zwischen KJ, KJO_3 und Mineralsäuren:

$$KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 6J$$
$$KJO_3 + 5KJ + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 3H_2O + 3J_2$$

wird eine der angewandten Säuremenge äquivalente Menge Jod frei gemacht, so dafs man dadurch, u. zwar noch bedeutend genauer, als durch alkalimetrische Methoden, den Gehalt einer S. auf jodometrischem Wege bestimmen kann. Benutzt man diese Umsetzung als Bindeglied zwischen Jodometrie und Acidimetrie, so kann man, von einem Urmafs, z. B. Silber, ausgehend, sämtliche Mafsfll. aufeinander einstellen. Vf. hat die Brauchbarkeit dieser Methode, sowie den Einflufs einiger Nebenumstände, wie Überschufs an S., Überschufs oder Mangel an Jodid oder Jodat, Temperatur, Ggw. fremder Salze, Konzentration, Einflufs der CO_2 der Luft, auf den Verlauf der Umsetzung untersucht.

Der Fall I., Überschufs von S., kommt wohl nur in Betracht, wenn die Methode zur Bestimmung von l. Jodiden benutzt wird, und wird sich auch dort nur störend bemerkbar machen, wenn der Säureüberschufs ein ziemlich grofser ist. In diesem Falle müfste vor der Titration teilweise neutralisiert werden. Wie aus den diesbezüglichen Verss. hervorgeht, kann die Hauptursache der durch Säureüberschufs veranlafsten Störung nicht in der B. von Chlorjod liegen, sondern ist vielleicht in einer niedrig oxydierten Säure des Jods zu suchen. Ein Überschufs von Jodat oder Jodid hat auf den Verlauf der Umsetzung keinen Einflufs, es wird im Gegenteil die Genauigkeit und Konstanz der Werte erhöht. Der durch Mangel an Jodat hervorgerufene Fehler giebt sich auf Zusatz einer kleinen Menge Jodatlsg. nach Beendigung der Titration durch neue Jodabscheidung zu erkennen. Ein Mangel an Jodid ist im stande, bedeutende Fehler hervorzurufen, deren Hauptursache hier die B. von Chlorjod sein dürfte. Ein Jodidmangel giebt sich übrigens durch Ausscheidung von

festem Jod sofort zu erkennen. Bei der Titration ist die CO_2 der Luft durch Verwendung ausgekochten W. etc. sorgfältig auszuschliefsen. Bei stark verdünnten Lsgg. empfiehlt es sich, mit der Titration kurze Zeit, höchstens jedoch 30 Minuten, zu warten. Die Konzentration ist im übrigen ohne Einflufs. Die Temperatur soll 15° möglichst nicht übersteigen. Die Anwendbarkeit der Methode ist auf die starken Mineralsäuren beschränkt; die Salze derselben sind nur in ganz konz. Lsg. u. auch dann nur in geringem Mafse von Einflufs. Die organischen SS. und deren Salze, desgleichen Borsäure u. Phosphorsäure verhindern die Titration. (Z. anorg. Ch. **23**. 67—86. 31/1. [1899.] Würzburg. Technol. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. C. Huysse, *Über den mikrochemischen Nachweis des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums, Indiums und von Thiosulfaten.* Die Z. anal. Ch. **36**. 512 erwähnte Prüfung auf Kalium mit Natrium-Wismutthiosulfat ist auch zum mikrochemischen Nachweis von K, Rb und Cs geeignet. Das Reagens wird bereitet, indem man ein wenig basisches Wismutnitrat auf einem Uhrglase in möglichst wenig HCl löst, W. hinzufügt, bis sich ein dicker, weifser Nd. absetzt, den man durch Natriumthiosulfat eben löst. Die gelbe Lsg. wird mit A. versetzt, bis eine dauernde Trübung hervorgerufen wird, welche durch wenig W. wieder verschwindet. Die Lsg. ist nicht haltbar und mufs jedesmal frisch bereitet werden. Die auf K zu prüfende Fl. wird auf dem Objektträger eingedunstet und mit A. auf dieselbe Stärke gebracht, wie das Reagens. Auf Zusatz dieses bilden sich schöne, gelbgrüne Nädelchen monoklinen Systems. 0,002 mg KNO_3 gaben noch Krystalle, 0,01 mg starke Fällung. Ammonsalze und Salze anderer Metalle geben keine Ndd. und ändern nichts an der Rk. Rb und Cs geben völlig ähnliche Krystalle, meist in Büscheln.

Zum mikrochemischen Nachweis des Indiums dient bei Abwesenheit von Al Cäsiumchlorid, das in Ggw. freier Schwefelsäure farblose, gut ausgebildete Oktaeder liefert. Ist auch Fe nicht vorhanden, so liefert Ammonfluorid Oktaeder. Bei Abwesenheit von Zn, Cd, Cu, Co u. Fe fällen Merkurisulfocyanat, Oxalsäure und oxalsaures Ammon Indiumsalze in brauchbarer Weise. Das Indiumoxalat ist zum Unterschied des Zinnoxalates in NH_3 unl.

Zum mikrochemischen Nachweis von Thiosulfaten kann Thallonitrat dienen, das Kreuze und tafelförmige Krystalle ausfällt, bei einem Überschufs von Thiosulfat Doppelthiosulfate in Form von Büscheln langer, dünner, seidenglänzender Nädelchen. Bleiacetat giebt nicht so gute Resultate, wie Thallonitrat. (Z. anal. Ch. **39**. 9—11. Januar. [September 1899.] Gorinchen.) WOY.

Bernhard Fischer, *Zur mafsanalytischen Bestimmung der Borsäure.* Die JÖRGENSEN'sche Methode läfst sich nach Vf.'s Verss. auch in solchen Fällen anwenden, in denen die Borsäure, frei oder als Borax, neben organischen SS. oder Salzen solcher vorhanden ist. Man löst die Substanz in W., giebt eine genügende Menge Na-K-Carbonat zu, um die Borsäure völlig an Alkalien zu binden, dampft ein, verascht und kann hierbei unbedenklich die Salzmischung über dem Gebläse zum Fliefsen bringen. Man filtriert die wss. Lsg. der Schmelze, giebt zum Filtrat 1—2 Tropfen Methylorange u. so viel einer beliebigen Schwefelsäure, bis die k. Lsg. deutlich rot ist, dann noch einige Tropfen HCl und erhitzt die s. Lsg. zur Vertreibung der CO_2 zum Sieden. Nach dem völligen Erkalten neutralisiert man genau mit $^1/_2$ n. NaOH, stellt durch Zugabe eines Tropfens $^1/_2$ n. Schwefelsäure die gelbrote Übergangsfarbe her, versetzt mit 50 ccm Glycerin und Phenolphtaleïn und titriert mit $^1/_2$ n. NaOH bis zur eben eintretenden Rötung. Tritt durch Zusatz von weiteren 30 ccm Glycerin Entfärbung ein, so titriert man wieder zu Ende. Meist genügt hierbei der erste Tropfen zur Wiederherstellung der Rötung, so dafs die Entfärbung nur durch die Acidität des Glycerins verursacht war. Die Acidität des Glycerins ist vom Resultat in Abzug zu bringen.

An einer Reihe Analysen von Lsgg. bekannter Mengen Borsäure mit Natriumacetat, -citrat, -benzoat, Seignettesalz, wird die Brauchbarkeit des Verf. gezeigt. Bei der Borsäurebestimmung in Margarine verseift man 10 g Margarine mit wss. KOH, verascht die Seife und verfährt genau, wie angegeben. Für Fleisch ist dagegen das Verf. nicht verwendbar, da die Ggw. von P_2O_5 störend wirkt und zu viel Borsäure finden läfst. Dasselbe scheint der Fall zu sein mit Erden, Nitraten und Nitriten. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 17—21. Januar. Chem. Untersuchungsamt der Stadt Breslau.) Woy.

G. Urbain, *Untersuchungen über die Trennung der seltenen Erden*. Die Arbeit ist im wesentlichen eine vervollständigte Zusammenfassung der früheren Arbeiten des Vf.'s (vergl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 374; [3] **19**. 381; C. **96**. I. 887; **98**. I. 1265; C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 618; **126**. 835; **127**. 107; C. **97**. I. 795; **98**. I. 879; II. 408). In der Einleitung behandelt der Vf. noch die Geschichte der Unters. der seltenen Erden und die bisher angewandten Fraktionierungsmethoden. Ein besonderes gröfseres Kapitel dieser Arbeit ist der Behandlung der in Betracht kommenden Materialien (Monazitsand, Äschynit, Cerit, Gadolinit, Thorit) gewidmet. Im letzten Kapitel beschreibt Vf. eine allgemeine Methode zur Trennung der seltenen Erden. Dieselbe beruht im wesentlichen auf der Umwandlung der seltenen Erden in Äthylsulfate (vgl. C. **98**. I. 879). (Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 184 bis 274. 3/2.) Hesse.

Schuhmacher und **W. L. Jung**, *Eine einfache und zuverlässige Methode zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn*. Von den in letzter Zeit veröffentlichten Methoden zur quantitativen Bestimmung von Hg in Harn wurde dasjenige von Jolles (Monatshefte f. Chemie **16**. 684; C. **95**. II. 737) in subtilster Weise nachgeprüft u. als nicht brauchbar erwiesen. Die Methode von Winternitz (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **1899**; Z. anal. Ch. **28**. 753) ist sehr genau, aber zu umständlich, da es 3—4 Tage erfordert. Vff. haben beide Methoden kombiniert und können in 24 Stunden 3—4 zuverlässige Hg-Bestimmungen im Harn ausführen.

1 l Harn wird auf dem Wasserbade mit 15—20 g Kaliumchlorat und 100 ccm konz. HCl erwärmt, bis die tiefrote Farbe heller wird, dann 12 Stunden bei Seite gestellt, nochmals gelinde erwärmt, mit 100 ccm klarer Zinnchlorürlsg. versetzt und nach dem Abkühlen durch ein Asbestfilter filtriert. Der Nd. wird vom Trichter quantitativ in ein Kölbchen übergespült, auf dem Wasserbade erst mit KOH, dann mit konz. HCl schwach erwärmt und filtriert. Das Filtrat wird noch warm mit 10 bis 20 ccm Zinnchlorürlsg. versetzt, der Nd. durch ein Filterröhrchen abfiltriert, das mit Goldasbest beschickt ist, der Reihe nach gewaschen mit verd. HCl, W., A. und Ä. Man trocknet unter ganz gelindem Erwärmen in einem trockenen Luftstrome, wägt, glüht das Hg fort und wägt wieder. Die Differenz beider Wägungen giebt das Hg an. Der Goldasbest wird dargestellt, indem man chemisch reines Gold in Königswasser löst, eindampft bis nur wenig freie S. vorhanden ist, mit der Lsg. Asbest durchtränkt, diesen in einem Porzellantiegel trocknet und mit reinem Wasserstoff reduziert. Bei Mengen von mehr als 1 mg Hg im Liter Harn liefert das Verf. absolut genaue Resultate, darunter aber nur annäherungsweise richtige. (Z. anal. Ch. **39**. 12—17. Januar. Aachen.) Woy.

Theodor Döring, *Über den Nachweis kleiner Mengen von Gold in Erzen*. Die Arbeiten von Müller (J. pr. Chem. **30**. 252) und Zsigmondy (Liebig's Ann. **301**. 361; C. **98**. II. 750) haben den Goldpurpur als ein mechanisches Gemenge irgend eines weifsen, glühbeständigen Körpers mit höchst fein verteiltem, metallischem Golde erwiesen, wobei letzteres das färbende Prinzip ist. Die Thatsache, dafs auch eine weifse, glühbeständige Papierasche Farbe erhält, wenn auf ihr Gold in zartester Ver-

teilung zur Ablagerung gelangt, hat OHLY (Engin. Min. J. **67.** 419) zum Nachweis kleiner Mengen Gold in Erzen benutzt. Man digeriert etwa 120 g des fein zerriebenen Erzes unter häufigem Schütteln mit dem gleichen Vol. Jodtinktur, sättigt mit der überstehenden klaren Fl. Filtrierpapier, trocknet dieses und verbrennt es. Die Asche zeigt bei Ggw. von Gold je nach dessen Menge Rosa- oder Purpurfärbung. Ein zweites Verf. von OHLY besteht darin, daſs das Erz mit dem gleichen Volum Bromwasser extrahiert und aus der klaren Fl. das Gold durch Zinnchlorür als Goldpurpur gefällt wird. Beide Methoden sollen noch 0,75 g Gold in der Tonne Erz nachzuweisen gestatten.

Vf. will beide Verff. noch weiter verbessern und hat hierzu zunächst das Verhalten von Gold gegen J und Br studiert. Mit wenig W. verriebenes J, alkoh. und äth. Jodlsg. lösen Gold nicht, was sich dadurch erklärt, daſs Goldjodid unl. in W. ist, daher die B. von Doppeljodiden veranlaſst werden muſs. 15 und 10%ig. KJJ-Lsg. löst Gold ziemlich rasch bei häufigem Umschütteln, eine 5%ig. Lsg. nur noch sehr langsam, verdünntere Lsgg. kaum noch. In einer 10%ig. Jodammonlösung ist Gold ll., schwerer in einer 5%igen, wobei immer tüchtiges Schütteln nötig ist. Eine wss. Jodjodwasserstoffsäurelsg. nimmt Gold mit Leichtigkeit auf.

Bei Anwendung von Br ist die Ggw. von Bromsalzen nicht nötig, da Goldbromid ll. in W. und Ä. ist. Eine äth. Bromlsg. löst rascher, als elementares Br. Besonders rasch geht aber die Lsg. vor sich, wenn man das Erz mit wenig Ä. und Br begieſst, vermutlich durch die B. von HBr. Ebenso rasch löst sich Gold in einer Mischung gleicher Raumteile Br und wss. HBr, D. 1,490. Durch je 0,4 ccm Br u. Ä. wurden 0,22 g durch Oxalsäure gefälltes Gold in 10 Min. gel. Auch Goldblech kann auf diese Weile leicht gel. werden, namentlich, wenn man von Zeit zu Zeit das mit Wasserstoffgoldbromid beladene Lösungsmittel durch neues ersetzt. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **59.** 49—51. 2/2.) WOY.

E. Wörner, *Phosphorwolframsäure als Reagens auf Kalium.* Zum Nachweis kleiner Mengen Kalium dient eine 10%ig. Lsg. der käuflichen krystallisierten Phosphorwolframsäure, welche in verschiedenen Präparaten übereinstimmend die Zus. $H_{11}PW_{10}O_{38} + 8H_2O$ hatte. Mit neutralen oder sauren Kalisalzlösungen giebt das Reagens eine weiſse Fällung, in sehr verd. Lsgg. in Form einer milchigen Trübung. Geringes Erwärmen befördert, A. hindert die Fällung. Ebenso reagieren Ammonsalze, welche daher sorgfältig durch Kochen mit NaOH oder durch Glühen entfernt werden müssen. Man kann auch den eines Ammonsalzes verdächtigen Nd. von phosphorwolframsaurem Kalium mit NaOH kochen, worauf auf Ansäuern mit HCl u. erneuerter Zugabe des Reagenzes dann sicher nur die Kaliumfällung eintritt. Die Rk. giebt noch unschwer Bruchteile eines Milligramms KCl an. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **10.** 4—6. [7/12. 1899.] Chem. Abtlg. d. physiol. Inst. Berlin.) WOY.

Heinrich Struve, *Zur Bedeutung der Florence'schen Reaktion.* Die von FLORENCE (Repert. d. Pharm. **1897.** 388; C. **97.** II. 1161) beschriebene Jodjodkaliumreaktion zur Konstatierung von Spermaflecken hat sich als eine Rk. aller zur Gruppe des Cholins gehörigen Stoffwechselprodd. erwiesen. Die cholinartigen Substanzen kommen in zweierlei Form vor, entweder frei, so daſs sie die Rk. sofort geben, oder als gepaarte Verbb., als welche sie erst nach Einw. von SS. die Rk. geben. Von der wss. Lsg. werden einige Tropfen auf einem Objektträger bei 100° eingetrocknet, mit einer Lsg. von 6 Tln. KJ, 2 Tln. J in 100 Tln. W. versetzt u. unter einem Deckgläschen bei 70-facher Vergröſserung betrachtet. Es bilden sich alsbald, event. nach vorherigem Zusatz von HCl, braunschwarze, feine, stäbchenförmige Krystalle, welche nach und nach an Gröſse zunehmen, sich aber bald von ihrer Mitte aus verflüssigen und allmählich verschwinden. Läſst man nach dem Verschwinden der Krystalle das

Präparat an der Luft eintrocknen u. setzt wieder etwas Reagens hinzu, so treten die früheren Krystalle in unveränderter Form wieder auf. Dieses Verf. kann beliebig oft wiederholt werden, deutet also eine grofse Beständigkeit der krystallliefernden Substanz an. Über die chemische Zus. der Krystalle ist noch nichts bekannt. Bei Zusatz von Jodsäure nach RICHTER halten sich die Krystalle 10 Tage lang.

Wirkliche Samenflüssigkeiten, menschliche oder tierische, geben die Krystalle sofort, Nasenschleim, Auswurf, Eigelb erst nach Behandlung mit HCl, Eiweifs dagegen überhaupt nicht. Frisches Blut ist nach Zusatz von HCl durch A. zu fällen. Die abgedampfte Lsg. giebt alsdann die Krystalle, welche man jedoch nicht mehr erhält, wenn man den alkoh. Auszug einige Zeit stehen läfst.

Die Rk. kann dazu dienen, um cholinartige Stoffwechselprodd. auch im Pflanzenreiche schnell nachzuweisen. Behandelt man wasserhaltige Pflanzenteile in einem Scheidetrichter mit Ä., so wird durch eine osmotische Wirkung aus den Pflanzenzellen ein klarer Saft herausgeprefst, der sich am Boden des Scheidetrichters abscheidet und die Rk. sehr schön giebt. Die Rk. wurde erhalten bei weifsem und schwarzem Senf, Mutterkorn, Hyacinthen-, Rosen-, Lindenblättern u. -blüten, Champignons, Penicillium glaucum, Erdbeeren, Kirschen, verschiedenen Theesorten, Mehl, Blättern, Stengeln und Ranken der Reben, unreifen und reifen Weintrauben. Auch aus verschiedenen in- und ausländischen Weinen isolierte Vf. eine Substanz, welche die Rk. gab. Dagegen erhielt er sie nicht mit Kaffeebohnen und Kokablättern. (Z. anal. Ch. **39**. 1—8. Januar. [September 1899.] Tiflis.) WOY.

Adolf Heinemann, *Bemerkungen zu Dr. Gustav Ullmann's Prüfungsmethode der in der Färberei verwendeten Gerbmaterialien und der basischen Farbstoffe.* Gegen die vorläufige Mitteilung ULLMANN's (S. 70) macht Vf. schon jetzt verschiedene Bedenken geltend. Die beizenden und lackbildenden Bestandteile der Gerbstoffe sind nicht identisch. Tannin ist kein einheitlicher Körper, in ihm gehen die komplexeren Bestandteile fester an die Faser, wie die schon teilweise aufgespaltenen, so dafs die einfachsten derartigen Bruchstücke, die Gallussäure und Digallussäure überhaupt keinen Beizwert mehr haben, dagegen eisenfärbend und lackbildend sind. Ein prinzipieller Fehler liegt in der kolorimetrischen Bestimmung. ULLMANN vergleicht eine neutrale Typlsg. mit dem schwach s. Lackfiltrat, da durch Zusatz des Tannins zum Antimonsalz notwendig Säure frei wird. Selbst geringe Säuremengen können aber Farbstärke und Nüance sehr stark beeinflussen. Der Typ müfste daher zum mindesten gleich stark angesäuert werden. Schliefslich beeinflufst die Farbe des Beizstoffes auch meist die Nüance der Färbung. Die Farbstärke des Lackfiltrates giebt aber absolut keinen Aufschlufs über das technisch sehr wichtige Verhalten des zu prüfenden Gerbstoffes in dieser Beziehung. (Chem.-Ztg. **24**. 58. 24/1. Boston.) WOY.

Peter Bergell und **Ferdinand Blumenthal**, *Über die Isolierung der Pentose und der Methylpentose.* Zum Nachweis von Pentosen im Harne wird dieser (mehrere Liter) nach leichtem Ansäuern mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade auf etwa 300 ccm eingedampft, der Rückstand mit Tierkohle möglichst entfärbt u. mit Barythydrat bis zur alkal. Rk. versetzt. Durch Vermischen des Filtrates mit dem doppelten Volum A. wird ein Nd. gefällt, der *Bariumdipentosat*, $(C_5H_{10}O_5)_2 + BaO$ (Ba ber. 30,24%), ist. Die so aus Harn dargestellte Pentose erwies sich als optisch inaktiv. Die Darst. der Bariumverb. der Pentose ermöglicht zugleich die Trennung von der Methylpentose, da diese keine in A. swl. Bariumverb. liefert. Die Abscheidung der Bariumverb. der Pentose gelingt jedoch nur, wenn die Lösung wenigstens 1,5% Pentose enthält. Bei geringerem Gehalte setzt man Traubenzucker zu, dessen Bariumverb. die der Pentose mitreifst. (Arch. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1900**. 155—58. 31/1. [27/10.* 1899.] Berlin.) SIEGFRIED.

P. Hoffmann, *Reaktionen von Antipyrin und Tolypyrin einerseits und von Amidoantipyrin, sowie Pyramidon andererseits.* Vf. giebt die Rk. obiger Körper gegen Goldchlorid, Eisenchlorid, das BROUARDEL-BOUTMY'sche Reagens, Silbernitrat, Kaliumdichromat, WAGNER's Reagens, salpetrige S., Bromwasser, Blutlsg. mit H_2O_2, meist mit Angabe der Empfindlichkeitsgrenze. Amidoantipyrin und Pyramidon (Dimethylamidoantipyrin) lassen sich hiernach voneinander durch die drei letztgenannten Reagenzien unterscheiden. Amidoantipyrin giebt mit salpetriger S. eine prachtvolle, rasch vergehende Rotfärbung, Pyramidon eine Blaufärbung, ersteres mit Bromwasser eine weifsgelbe Fällung, welche in konzentrierterer Lsg. (1 : 100) violettrot wird, auf Ammoniakzusatz verschwindet, durch Schwefelsäure wiederkehrt, durch viel Brom zerstört wird. Pyramidon giebt mit Bromwasser eine graue, in konz. Lsg. tintenschwarze Verfärbung. In saurer Lsg. giebt Amidoantipyrin mit Blutlsg. und H_2O_2 ein dunkles Rot mit einem Stich ins Blaue, Pyramidon noch bei sehr grofser Verdünnung Violettfärbung. Umgekehrt kann diese Rk. nach KOBERT dazu dienen, Bruchteile eines Milligramms Hämoglobin nachzuweisen.

Gegen viele Alkaloidreagenzien verhalten sich Antipyrin und die genannten Abkömmlinge ganz gleich, gegen andere aber gehören Antipyrin und Tolypyrin zusammen, während in den beiden anderen die Amido- u. Dimethylamidogruppe durch ihre leichte Oxydierbarkeit besondere Rkk. hervorrufen. Erstere reduzieren Goldchlorid erst beim Kochen, letztere schon in der Kälte. Antipyrin und Tolypyrin färben sich mit salpetriger S. grün, geben mit Bromwasser weifse Fällungen, mit Blutlsg. braune, mit Eisenchlorid rotbraune Färbungen, die zweite Gruppe mit diesem violette und blaue Färbung. Mit dem BROUARDEL-BOUTMY'schen Reagens reagieren erstere gar nicht, letztere geben blauen Nd. (Archives intern. de Pharmacodyn. et de Therap. **1899**. 171 durch Pharm. Centr.-H. **41**. 35—37. 18/1.) WOY.

J. Schütz, *Zur Bestimmung und Trennung der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nach der Methode von K. R. Haberland.* HABERLAND benutzt (Z. anal. Ch. **38**. 217; C. **99**. II. 155) zur Trennung obiger SS. die verschiedene Löslichkeit ihrer Blei- und Zinksalze. Hierbei wird mit ZnO zur Trockne verdampft. Vf. bezweifelt, dafs SS. mit so kleiner Dissociationskonstante, wie die genannten, in wss. Lsg. mit ZnO beständige Salze geben können. In der That zeigte sich beim Abdampfen der Zinksalze mit einem ZnO-Überschufs deutlich Geruch nach den SS., die entweichenden Dämpfe reagierten saurer. Von Ameisensäure verflüchtigten sich 10,5, von Essigsäure 73,9 und von Buttersäure 82,3%. Ähnlich, wenn auch etwas günstiger, verhalten sich die Bleisalze. Beide Basen, wie voraussichtlich alle anderen von ähnlicher Affinitätsgröfse, eignen sich daher nicht zur quantitativen Bestimmung obiger SS. nach der genannten Methode. (Z. anal. Ch. **39**. 17—18. Januar.) WOY.

L. Grünhut und **Severin H. R. Riiber**, *Die Bestimmung des Rohrzuckers in der kondensierten Milch.* In kondensierter Milch sind 12—18% Milchzucker und 30—48% Rohrzucker neben einander zu bestimmen. Vff. haben die bisher hierzu veröffentlichten Methoden nachgeprüft und kommen zu dem Resultat, dafs die Methoden, welche die Reduktion FEHLING'scher Lsg. benutzen, unbrauchbar sind. Es fehlen zur Zeit noch Tabellen, welche die Reduktionswirkung von Rohrzucker neben Milchzucker, sowie Invertzucker neben Milchzucker in gleicher Weise berücksichtigen, wie HERZFELD solche Tabellen für Rohr- u. Invertzucker bearbeitet hat.

Allein empfehlenswert ist zur Zeit die auch von der Bundesratsvorschrift angenommene Bestimmungsweise durch doppelte Polarisation, vor u. nach der Inversion. Die Inversion durch Citronensäure oder Oxalsäure ist in ihrer Wirkung auf die Drehkraft des Invertzuckers noch nicht genügend studiert, deshalb empfiehlt sich

nur Inversion durch HCl. Die Polarisation erfolgt am besten bei genau 20° C. Ferner mufs unter allen Umständen das Volum der bei Klärung mit Bleiessig erhaltenen Ndd. berücksichtigt werden, was am besten durch die Methode der doppelten Verdünnung geschieht. Richtiger ist auch die Benutzung der HERZFELD'schen Clergetformel, welche für 20° C. lautet: $Z = \frac{(P-J)\,100}{131{,}84-0{,}05\,J}$. (Z. anal. Ch. **39**. 19 bis 36. Januar. Chem. Lab. FRESENIUS zu Wiesbaden.) WOY.

J. **Katz**, *Vereinfachung der quantitativen Zuckerbestimmung nach Allihn.* Vf. bestätigt die Angaben FREYER's (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. **2**. 30; C. **99**. I. 548) über die Brauchbarkeit der zuerst von PFLÜGER (PFLÜGER's Arch. **69**. 655; C. **97**. I. 1260) empfohlenen Vereinfachung — direkte Wägung des zuvor getrockneten Cu_2O — der ALLIHN'schen Zuckerbestimmungsmethode. Im Durchschnitt (von 25 Analysen) fand Vf. nach dieser Methode 0,00029 g = 0,855 % Zucker zu viel. Zur weiteren Vereinfachung des modifizierten Verf. hat Vf. die sich in FRESENIUS' „Anleitung zur quantitativen Analyse", Bd. II, S. 597—99 findende ALLIHN'sche Tabelle für Cu_2O umgerechnet. — Im Anschlufs hieran empfiehlt Vf., die benutzten Asbestfilterröhrchen dadurch stets wieder gebrauchsfähig zu machen, dafs man sie mit HNO_3 gefüllt auf Reagensgläser setzt, abtropfen läfst, darauf an der Saugpumpe mit W., A. und Ä. wäscht und schliefslich bei 105° trocknet. Während des Abtropfens der HNO_3 löst sich das Cu_2O vollständig in der S. auf. (Pharm. Ztg. **45**. 84—85. 31/1.) DÜSTERBEHN.

A. **Juckenack**, *Über die Untersuchung und Beurteilung der Teigwaren des Handels mit Berücksichtigung des Nachweises der künstlichen Färbung und der qualitativen und quantitativen Bestimmung von Eisubstanz in Mehlwaren.* Die Teigwaren des Handels werden in zweierlei Art hergestellt, entweder nur aus Mehl und Wasser als sogen. „Wasserware" oder unter Zusatz von Ei als „Eierware". Hierbei kommen entweder ganze Eier oder nur das bei anderen Fabrikationen als Nebenprod. erhaltene Eigelb zur Verwendung. Bei einem Detailpreise von 60 Pf. für das Pfund kommen im Mittel 4,5—6 Eier auf das Pfund Mehl, bei höherem Preise entsprechend mehr, Wasserware kostet 28—35 Pf.

Beide Arten werden meist mit gelben Farbstoffen gefärbt, was Vf. für unstatthaft erklärt, weil das Färben entweder Täuschung des Käufers beabsichtigt oder zum mindesten erleichtert. Die verwendeten Farbstoffe sind nach Vf.'s Beobachtungen meist unl. in Ä., während der natürliche Farbstoff des Eigelbs, das Luteïn, ll. in Ä. ist. Seine äth. Lsg. wird durch salpetrige S. sofort entfärbt, während Viktoriagelb etc. nicht entfärbt werden. Die fremden Farbstoffe lösen sich ebenso wie Luteïn leicht in A. Zum Nachweis der künstlichen Färbung von Teigwaren schüttelt Vf. je 10 g möglichst fein gemahlener Substanz mit 15 ccm Ä. und mit 15 ccm A. aus, verschliefst die Reagensgläser und läfst 12 Stunden stehen. Bleibt der Ä. ungefärbt oder nur schwach gefärbt, während der A. deutlich gelb wird, so liegt unter allen Umständen ein fremder Farbstoff vor. Die Substanz ist alsdann unter dem A. entfärbt, unter dem Ä. aber gelb, wie vorher. Färben sich Ä. u. A., so liegt entweder nur Luteïn vor oder dieses u. ein in Ä. l. fremder Farbstoff. Wird die Lsg. durch salpetrige S. nicht völlig entfärbt, so ist letzteres der Fall, ebenso, wenn die Substanz durch A. entfärbt wird, durch Ä. aber nicht. Man entfernt alsdann das Luteïn durch wiederholtes Ausschütteln mit Ä. und schüttelt dann mit A., der sich nunmehr gelb färbt. Der künstliche Farbstoff wird dann nach den bekannten Methoden identifiziert.

Der qualitative Nachweis von Eidotter in Mehlwaren gründete sich bisher meist auf den Nachweis des Luteïns. Vf. hat gefunden, dafs auch im Weizenmehl, namentlich den zur Nudelfabrikation verwendeten französischen Griesen, Luteïn vor-

handen ist. Die von Spaeth (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 3. 49; C. **96**. I. 870) benutzte Jodzahl des aus den Teigwaren extrahierten Fettes ist nur so lange beweisend, als die Ware ohne Zusatz fremder Fette hergestellt wird, kann aber schon durch 0,5°/₀ fremden Fettes beliebig beeinflufst werden. Vf. gründet seinen Nachweis auf den Gehalt des Eidotters an Cholesterin, das etwa 3°/₀ des Eidotterrohfettes ausmacht. Die minimalen Spuren Phytosterin des Mehles wirken nicht störend. Vf. übergiefst 15 g der zur griesartigen Feinheit zermahlenen Substanz mit 30 ccm Ä., stellt unter zeitweiligem Schütteln mehrere Stunden bei Seite, filtriert, schüttelt nochmals mit 20 ccm Ä. aus, verdunstet die äth. Auszüge, verseift den Rückstand mit 2 ccm alkoh. Meissl'scher KOH, löst die Seife in 5 ccm W. und schüttelt mit Ä. aus, reinigt eventuell aus A. u. löst schliefslich in 12 ccm Chlf. Die Hälfte dient zum mikroskopischen Nachweis des Cholesterins. Läfst man dann vom Rande des Deckgläschens konz., mit $^1/_5$ des Vol. W. verd. Schwefels. zutreten, so schmelzen die Täfelchen vom Rande und färben sich karminrot, bei nachträglichem Zusatz von Jodjodkaliumlsg. violett. Giebt man zu 3 ccm der Chlf.-Lsg. 3 ccm konz. Schwefelsäure und läfst drei Stunden stehen, so färbt sich das Chlf. bei Abwesenheit von Eigelb höchstens schwach rosa, bei Ggw. von nur 1 Eigelb auf 1 Pfund Mehl schon stark rot, während die Schwefelsäure grüngelb fluoresziert (Salkowski'sche Rk.). Verdunstet man 3 ccm der Chlf.-Lsg. in einem Reagensglase, löst den Rückstand in 3 ccm Essigsäureanhydrid, giebt einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu und schüttelt, so ist die Färbung ohne Eigelb rötlich ins Blafsgrünliche übergehend, mit Eigelb vorübergehend stark rosenrot, dann tiefblau bis blaugrün (Liebermann'sche Rk.). Die angegebenen Mengenverhältnisse sind innezuhalten.

Zur quantitativen Bestimmung der verwandten Menge Eigelb ist die Methode von Bein (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 423; C. **90**. I. 741), welche sich auf Bestimmung der in Ä. l. P_2O_5 gründet, durchaus unbrauchbar. Von dem vorhandenen Lecithin sind nur 58°/₀ in Ä. l., der Rest an Vitellin gebunden u. unl. Bei längerem

Stückzahl Eier auf 1 Pfund Mehl	Tabelle A. Bei Verwendung des Gesamteiinhaltes. Die Trockensubstanz der so dargestellten Nudeln enthält im Mittel				Stückzahl Eidotter auf 1 Pfund Mehl	Tabelle B. Bei Verwendung von Eidotter. Die Trockensubstanz der so dargestellten Nudeln enthält im Mittel			
	Asche. Prozente	Gesamtphosphorsäure. Prozente	Lecithinphosphorsäure. Prozente	Stickstoffsubstanz. Prozente		Asche. Prozente	Gesamtphosphorsäure. Prozente	Lecithinphosphorsäure. Prozente	Stickstoffsubstanz. Prozente
1 Ei	0,565	0,2716	**0,0513**	12,99	1 Ei	0,488	0,2720	**0,0518**	12,37
2 Eier	0,664	0,3110	**0,0786**	13,92	2 Eier	0,516	0,3127	**0,0801**	12,73
3 „	0,758	0,3482	**0,1044**	14,81	3 „	0,542	0,3520	**0,1075**	13,07
4 „	0,848	0,3834	**0,1289**	15,64	4 „	0,568	0,3901	**0,1339**	13,41
5 „	0,933	0,4172	**0,1522**	16,44	5 „	0,593	0,4268	**0,1594**	13,73
6 „	1,013	0,4490	**0,1744**	17,20	6 „	0,617	0,4625	**0,1842**	14,05
7 „	1,090	0,4795	**0,1954**	17,93	7 „	0,640	0,4968	**0,2081**	14,34
8 „	1,163	0,5086	**0,2155**	18,62	8 „	0,662	0,5301	**0,2313**	14,63
9 „	1,234	0,5362	**0,2348**	19,28	9 „	0,683	0,5622	**0,2537**	14,91
10 „	1,300	0,5626	**0,2531**	19,91	10 „	0,705	0,5937	**0,2755**	15,19
11 „	1,364	0,5880	**0,2707**	20,50	11 „	0,725	0,6239	**0,2966**	15,46
12 „	1,426	0,6123	**0,2875**	21,09	12 „	0,745	0,6533	**0,3171**	15,71

Aufbewahren in trockenem Zustande vermindert sich die Löslichkeit des Lecithins noch weiter beträchtlich. Dagegen sind beide Arten Lecithin in h. A. ll. Vf. extrahiert etwa 35 g der möglichst fein zermahlenen Substanz 10—12 Stunden mit A., so dafs dieser im SOXHLET'schen App. 55—60° warm ist. Das Extrakt wird mit 5 ccm MEISSL'scher KOH verseift, in W. gelöst, in einer Platinschale verascht und P_2O_5 bestimmt. Als Mittelwerte für die bei der Nudelfabrikation verwendeten feinen Weizenmehle nimmt Vf. an 86,95% Trockensubstanz mit 0,46% Asche, 0,23% Gesamt-, 0,0225% Lecithinphosphorsäure und 12% Stickstoffsubstanz.

Die angenommenen Mittelwerte für Eier sind (vergl. S. 304) 16 g Eidotter mit 7,835 g Trockensubstanz, 0,2046 g Gesamt- — 0,1316 g Lecithin — P_2O_5, 31 g Eiweifs mit 4,540 g Trockensubstanz, 0,0097 g Gesamt- — und 0,0 Lecithin — P_2O_5. Unter Zugrundelegung dieser Mittelwerte hat Vf. vorstehende Tabelle (S. 521) berechnet.

Der Wassergehalt von 60 verschiedenen Teigwaren betrug 9,82—12,10, im Mittel 10,8%. Der Aschengehalt, bei feinen Griefsmehlen etwa 0,57%, kann ebenfalls einen Anhalt geben, ob Eier verwendet worden sind. Ein sehr erhöhter Aschegehalt deutet auf Eigelb, das durch NaCl oder ein anderes Konservesalz haltbar gemacht worden ist. Ist das gesamte Ei genommen, so erhöht sich der Aschegehalt verhältnismäfsig mehr, da Eiweifs aschenreicher ist, als Eigelb. Zur Bestimmung der gesamten P_2O_5 ist die Veraschung unter Zusatz von Soda vorzunehmen, um Verluste an P_2O_5 zu vermeiden, Salpeterzusatz ist überflüssig. Auch die Bestimmung der Stickstoffsubstanz unterstützt den Nachweis, ob überhaupt Eier genommen sind, ferner ob die ganzen oder nur Dotter. Den Beschlufs machen je 12 Analysen von Wasser- und Eiernudeln des Handels. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 3. 1—17. Januar. Kgl. Untersuchungsanst. für Nahrungs- u. Genufsm. in München.) WOY.

Bibliographie.

Cohen, E., JACOBUS HENDRICUS VAN'T HOFF. Ein Lebensbild nebst Verzeichnis seiner Schriften. Leipzig 1899. gr. 8. 56 SS. mit 1 Bildnis. Mark 1,60.

Effront, J., Die Diastasen und ihre Rolle in der Praxis. Deutsche Übersetzung von M. BÜCHELER. (2 Bände.) Band I: Die Enzyme der Kohlehydrate und die Oxydasen. Wien 1900. gr. 8. XI u. 340 SS. Mark 7.

Krafft, F., Kurzes Lehrbuch der Chemie. Anorganische Chemie. 4., vermehrte und verbesserte Auflage. Wien 1900. gr. 8. XII und 506 SS. mit 1 Spektraltafel und Holzschnitten. Mark 9.

Löwenthal, R., Handbuch der Färberei der Spinnfasern. Deutsche Ausgabe des Englischen Handbuchs der Färberei von **E. Knecht, C. Rawson** u. **R. Löwenthal**. 2. vermehrte Auflage. Band I. Berlin 1899. gr. 8. X u. 670 SS. mit 84 Abbildungen.

Preis des vollständigen Werkes (2 Bände) Mark 30.

Lunge, G., Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. 4., umgearbeitete und stark vermehrte Auflage, von **H. Köhler**. (2 Bände). Band I: Steinkohlenteer. Braunschweig 1899. gr. 8. XVII und 702 SS. mit 201 Holzschnitten. Mark 14.

Muñez del Castille, J., Ensayo de la significacion de las leyes de DULONG y PETIT, MENDELEEFF, y ZENGER. Madrid 1899. 4. 28 pg. Mark 2.

Pugliaris-Fiorentino, A., Nozioni elementari e compendiose di Chimica agraria ed avviamento alla Tecnologia rurale. Acireale 1899. 8. 87 pg. Mark 3.

Schwab, M. J., Untersuchungen über die Beschaffenheit der in deutschen Städten fabrikmäfsig hergestellten Säuglingsmilch. Würzburg 1899. 8. 21 SS.

Sundvik, E. E., Handbok i den allmänna Titreranalysen. Skildt afven med afseende fastadt a den titrimetriska bestämningen af präparaten i Finska Farmakopén. 2. upplaga. Helsingfors 1899. 8. VII u. 94 pg. Mark 2,50.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Joh. Rud. Geigy & Co.**, Basel, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden.* Ersetzt man in dem durch Patent 103578 und dessen Zus.-Pat. 105103 (vergl. 238) geschützten Verfahren zur Darstellung von Amidoaldehyden, das Amin durch ein Phenol, so gelangt man zu Oxyaldehyden, und zwar entweder in freier Form oder in Verbindung mit Aminen oder Amidosulfosäuren. Zur Darst. der Oxyaldehyde läfst man auf ein- oder mehratomige unsubstituierte oder im Kern (durch ein Element oder eine Alkyl-, Methoxyl-, Äthoxyl- oder Carboxylgruppe) substituierte Phenole der Benzol- und Naphtalinreihe Formaldehyd und eine entweder fertig gebildete oder nascierende aromatische Hydroxylaminverb. einwirken. Die bei Verwendung der Sulfoss. aromatischer Hydroxylaminverb. entstehenden Benzylidenverbb. der Aldehyde mit Amidosulfoss. zerlegt man durch Erhitzen mit verd. SS. mit Alkalien u. isoliert die abgespaltenen Aldehyde durch ihre Bleisalze, oder man führt die genannten Benzylidenverbb durch Zusatz von Anilin (Toluidin) in ihre Anilid-(Toluid)-verbb. über und zerlegt letztere durch Erhitzen mit Alkalien oder Natriumbisulfit. Nach dem beschriebenen Verf. sind dargestellt: *p-Oxybenzaldehyd*, *Resorcylaldehyd* (F. 134°), *Protocatechualdehyd*, *Vanillin*, *α-Naphtolaldehyd* (F. 150—151°), feine, verfilzte Nädelchen in A. und Ä. l., kaum l. in W. *(a)m-Aldehydosalicylsäure* (F. 245°), feine Nädelchen, ll. zu heifsem A. u. Ä., ungemein schwer l. in kaltem W.; durch Eisenchlorid wird die wss. Lsg. kirschrot gefärbt; da die Lsg. des Kupfersalzes in Ammoniak sich beim Kochen nicht sehr trübt, so hat sich nur (a-)m-Aldehyd- und keine (v-)m-Aldehydosalicylsäure gebildet. *m-Chlor*, *Brom-* und *Jod-p-oxybenzaldehyd*, *p-Oxy-m-toluylaldehyd*, *p-Oxy-o-toluylaldehyd*, *(a-)o-Oxy-m-toluylaldehyd*, *p-Thymolinaldehyd*, *Orcylaldehyd*, *Gentisinaldehyd*, *o-Methoxyl-p-oxybenzaldehyd*, *β-Naphtolaldehyd*. (Patentbl. **20**. 940. DRP. 105798 9/12. 98.)

Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co., Elberfeld. *Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Silberverbindungen der Proteïnstoffe.* In W. ll. Silberverbb. der Proteïnstoffe, die das Silber in so fester Bindung enthalten, dafs es selbst durch Salzsäure nicht abgespalten wird, entstehen, wenn man die Ndd. von Silbersalzen mit Proteïnstoffen (Eieralbumin, Serumalbumin, Pflanzenalbumin, Albumosen, Peptone u. s. w.) einer Behandlung mit Albumoselsg. unterwirft und die so erhaltene Lsg. im Vakuum zur Trockene eindampft oder mit A. fällt. An Stelle der mit Silbersalzen aus Proteïnstofflsgg. erhaltenen Ndd. kann man auch diejenigen unl. Silberverbb. dem neuen Verf. unterwerfen, welche man durch Schütteln der Lsgg. von Proteïnstoffen mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd erhält.

Die neuen Prodd. sollen mit Rücksicht auf ihre bakterizide Wirkung, u. da sie die Schleimhäute nicht reizen u. Eiweifs nicht fällen, therapeutische Verwendung finden, im besonderen auch bei Gonorrhoe. Sie unterscheiden sich wesentlich von allen bisher bekannten l. Metall-Eiweifsverbb.

Sie bilden feste, leicht und klar in W. l. Körper von hohem Metallgehalt (bis zu 11 %), welche, wie erwähnt, das Silber in so fester molekularer Bindung enthalten, dafs es selbst durch Salzs. nicht abgespalten wird. (Auf Zusatz von konz. Salzs. eines dieser Körper entsteht zwar ein Nd., der aber die unveränderte Silberproteïnverb. darstellt beim Verdünnen mit W. wieder in Lsg. geht. Im Gegensatz hierzu werden die bisher (in den Patentschriften 82951 u. 88121, vergl. Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 880 u. **29**. R. 749, bezw. C. **95**. II. 1023 u. **96**. II. 1070) beschriebenen l. Silber-Eiweifsverbb. durch S. zers. (Liebrecht, Therap. Mon.-Hefte 1895, 308), enthalten also offenbar das Metall nur in einer lockeren, salz- oder doppelsalzartigen Bindung, wie es insbesondere aus dem Abschnitt III der Patentschrift 88121 hervorgeht. Das Gleiche gilt

von dem von NEUMEISTER (physiologische Chemie II. Aufl. S. 36 f.) erwähnten Eiweißverbb. des Eisens, Mangans u. Kupfers. Die dort erwähnte Löslichkeit der salzartigen Verbb. in viel überschüssigem Eiweiß ist offenbar auf mechanische Wirkungen zurückzuführen, u. die so erhaltenen Lsgg. haben mit den nach neuen Verff. erhältlichen Lsgg. nichts gemein. Es geht dies deutlich aus ihrem geringen Metallgehalt, der lockeren Bindung des Metalles und weiter aus dem Umstande hervor, daß es unmöglich ist, durch Fällung aus diesen Lsgg. Ndd. zu erhalten, die nach dem Trocknen noch in W. l. sind. (Patentbl. **20**, 959. DRP. 105866 5/8. 97.)

Willy Marckwald, Berlin, und **Albert Freiherr von Droste-Huelshoff**, München. *Verfahren zur Darstellung sekundärer Amine der aliphatischen Reihe aus dialkylierten aromatischen Sulfamiden.* Die durch Umsetzung aromatischer Sulfamide bei Gegenwart von Alkali mit 2 Mol. Monohalogenalkyl entstehenden dialkylierten Sulfamide werden durch Erwärmen mit Chlorsulfons. gespalten, worauf das Amin durch Wirkung der Alkalien oder deren Ersatzmittel in Freiheit gesetzt wird.

$$\text{I. } R\cdot SO_2NH_2 + 2NaOH + 2R_1Cl = R\cdot SO_2N(R_1)_2 + 2NaCl + 2H_2O.$$

$$\text{II. } R\cdot SO_2N(R_1)_2 + SO_2{<}^{OH}_{Cl} = R\cdot SO_2\cdot Cl + SO_2{<}^{OH}_{N(R_1)_2}.$$

Man vermeidet auf diese Weise fast vollkommen die Bildung von primären, bezw. tertiären oder quaternären Basen einerseits, andererseits den Verlust wertvoller Hilfsreagenzien, da das als Ausgangsmaterial für das Sulfamid dienende Sulfochlorid durch das Verf. selbst regeneriert wird.

Das HINSBERG'sche Verf. zur Darst. sekundärer Aminbasen, welches auf der Einw. von Alkalien und Alkalichloriden (-bromiden u. s. w.) auf primär substituierte Sulfamide $R\cdot SO_2\cdot NHR_1$ und nachheriger Spaltung der so erhaltenen disubstituierten Sulfamide durch S. bei 150° beruht, hat die Darst. primär substituierter Sulfamide zur Voraussetzung. Dieselben aus den Sulfamiden direkt durch Einw. von Halogenalkylen bei Ggw. von Alkalien zu gewinnen, ist bisher nicht gelungen. Die Patentschrift beschreibt die Darst. des Dimethyl- und des Diäthylamins. Dabei werden intermediär *Benzolsulfodimethylamid* durch Methylierung des Benzolsulfamids mittels Jodmethyl in Ggw. von Alkohol u. *p-Toluolsulfodiäthylamid* durch Methylierung des p-Toluolsulfamids mittels Bromäthyls in Ggw. von A. gewonnen. (Patentbl. **20**. 959. DRP. 105870 1/12. 97.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines Gemenges von Di- und Tetracetat des Chrysarobins.* Ein im wesentlichen aus Di- und Tetraacetat bestehendes Gemenge niedrig acetylierter Chrysarobinderivate erhält man durch Behandeln von Chrysarobin mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, bezw. Essigsäureanhydrid mit und ohne Natriumacetat in Ggw. eines Verdünnungsmittels. Je nachdem das Chrysarobin des Handels zusammengesetzt ist, erhält man mehr ein wl. schön krystallisierendes Tetracetat (F. 203—205°) oder mehr ein äußerst ll. Diacetat. Bei der näheren Unters. des Chrysarobins hat sich nämlich gezeigt, daß dasselbe im wesentlichen zwei einander sehr ähnliche Substanzen enthält: die eine, vermutlich *Chrysophanhydranthron*, F. ca. 200°, liefert durch unvollständiges Acetylieren das swl. Acetat vom F. 203—205° mit 36,2% Essigs., berechnet 36,0%. Die zweite Substanz, das eigentliche Chrysarobin LIEBERMANN's, F. ca. 170°, liefert ebenso acetyliert ein äußerst ll. Acetat mit durchschnittlich 20,3% Essigs., berechnet für Chrysarobindiacetat 20,6%. Beide Acetate trennen sich leicht voneinander, da das swl. Produkt ziemlich vollständig aus der Reaktionsmasse auskrystallisiert, das ll. alsdann aus der Mutterlauge mit W. oder A. gefällt werden kann. Man kann also zur Gewinnung der hier in Betracht kommenden niederen Acetylierungsstufen, sowohl von den mehr oder weniger vollkommen isolierten Hauptbestandteilen des Chrysarobins oder von der Handelsware im ganzen, wie sie ist, ausgehen. Die Acetylierungsmethode bleibt stets die gleiche.

Wendet man, wie LIEBERMANN es that, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid an, so entsteht bei genügender Einwirkungsdauer lediglich Peracetat, F. 230°; fügt man aber ein Verdünnungsmittel, z. B. Xylol oder Eisessig hinzu, so erhält man neben etwas Peracetat, welches zuerst auskrystallisiert, auch die therapeutisch wertvollen niederen Acetylierungsstufen des Chrysarobins. Diese niederen Acetylderivate unterscheiden sich von dem LIEBERMANN'schen Peracetat leicht dadurch, daß sie

sich beim Schütteln mit 10 % Natronlauge alsbald unter Bildung von Chrysophans. röten, während dies das Peracetat erst beim Kochen thut. (Patentbl. **20.** 959. DRP. 105871 19/3. 98.)

Valentiner & Schwarz, Leipzig-Plagwitz, *Verfahren zur Darstellung von Fluoroform.* Zur Vermeidung der Überhitzung u. damit verbundener Verunreinigung des Prod. wird die bekannte Umsetzung zwischen Jodoform und Fluorsilber durch Beimischung von Sand, Glaspulver u. dgl. beim Erhitzen des Gemisches gemäfsigt. Durch die Vermeidung von Nebenreaktionen wird in dem Gasometer ein Fluoroform aufgefangen, das nach dem Waschen analysenrein ist. (Patentbl. **20.** 959. DRP. 105916 5/1.99.)

Verfahren u. Apparate n. gen. **Louis Denayrouze**, Neuilly, Seine, *Erhöhter Gasglühlichtbrenner zur Erzeugung einer Flamme ohne blaugrünen Flammenkern des Bunsenbrenners.* Bei diesem Gasglühlichtbrenner wird eine Bunsenflamme ohne blaugrünen Kern dadurch erzeugt, dafs an das obere Ende eines gewöhnlichen Bunsenbrenners eine erweiterte Mischkammer angefügt ist, die so hoch ist, dafs ihr oberes, durch ein Drahtsieb abgeschlossenes Ende in derjenigen Höhe liegt, in welcher die Spitze des inneren blaugrünen Kegels der Bunsenflamme liegen würde, wenn diese an der Stelle, wo die erweiterte Kammer beginnt, ohne diese Kammer frei brennen würde. (Patentbl. **21.** 12. DRP. 105879. 4/10. 96.)

C. Heckmann, Berlin, *Verdampfer und Verkocher mit Auffanggefäfs für die ausgeschiedenen festen Teile.* (Patentbl. **21.** 26. DRP. 106058. 1/3. 99.)

Gottfr. Plath, Kassel, u. **Max Hiller**, Breslau, *Verfahren und Einrichtung zur Temperierung von Reaktionstürmen von innen.* Nach dem Verf. sollen Reaktionstürme von innen auf die für die Reaktion förderlichste Temperatur gebracht werden. Zu dem Zwecke sind die Füllkörper der Türme mit einem oder mehreren gegen einander abgeschlossenen Räumen ausgestattet, oder durch eine besondere Anordnung der Füllkörper werden in dem Turm solche Räume geschaffen, in welchen einerseits die Reaktionsgase, andererseits das temperierende Medium zirkuliert. (Patentbl. **21.** 4. DRP. 106118. 1/10. 98.)

Dietrich Morck, Stafsfurt, Prov. Sachsen, *Verfahren, hygroskopische Substanzen vor Wasseraufnahme zu schützen.* Hygroskopische Substanzen, wie Kainit, Salpeter, Mischdünger etc., welche auf dem Transport unter dem Einfluls der Feuchtigkeit leiden, sollen durch Vermischen derselben mit W. abstofsenden Stoffen gegen Wasseraufnahme geschützt werden. Dies wird in der Weise erreicht, dafs die Substanzen zunächst mit Öl, Fett, Petroleum od. dgl. u. danach mit lockernden Substanzen wie Kieselguhr, Kohlenstaub etc. gemischt werden, welch letztere, falls sie wie z. B. Braunkohle an sich bereits genügend W. abstofsend wirken, auch allein verwendet werden können. Auch können die Lockerungsmittel zunächst mit den W. abstofsenden Stoffen durchdrängt und dann hygroskopischen Substanzen beigemischt werden. Das Verf. stellt eine Kombination der je für sich bekannten, dem gleichen Zweck dienenden Beigabe von Kieselguhr u. dgl. u. von Öl dar. (Patentbl. **21.** 57. DRP. 106228. 23/11. 98.)

Ludwig Kaufmann, Aachen, *Rührapparat.* Bei Rührapparaten sollen die festen oder gelochten Trommelwände vor zu schneller Abnutzung durch das rotierende Arbeitsgut geschützt werden. Dies wird dadurch erreicht, dafs die innere Mantelfläche mit axial oder schraubenförmig verlaufenden Rippen versehen ist. Infolge dieser Einrichtung bildet sich bei Benutzung des Apparates eine stagnierende Schicht des Arbeitsguts zwischen diesen Rippen, so dafs das Material nicht auf der Trommelwandung, sondern auf dieser Schicht rotiert, wodurch eine Abnutzung der Trommelwand verhindert wird. An Stelle der Rippen kann auch ein zusammenhängender, herausziehbarer Rost verwendet werden, welcher, da er drehbar angeordnet ist, gleichzeitig als Schaber, zwecks Reinhaltung der Mantelfläche benutzt werden kann. (Patentbl. **21.** 75. DRP. 106507. 5/11. 98.)

Gesundheitspflege. **Heinrich Langebartels**, Bad Nauheim, *Druckausgleichsleitung neben der Hauptleitung der Sprudelsoole.* Die Anlage dient zur Ausgleichung

der in der Leitung naturwarmer Sprudelsoole entstehenden Druckunterschiede, wodurch ein gleichmäſsiges Einströmen des kohlensäurehaltigen Sprudels in die Badewannen sich ergiebt, u. wobei gleichzeitig die überschüssige Kohlens. gewonnen wird. (Patentbl. **21**. 15. DRP. 106044. 10/3. 99.)

Desinfektion. **Reinhold Walther**, *Desinfektionsverfahren*. Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daſs durch einen Zusatz von Glycerin zur Formaldehydlsg. eine rasche, vollständige und gleichmäſsige Erfüllung des zu desinfizierenden Raumes mit dem zu versprühenden Desinfektionsmittel ermöglicht wird. Eine Polymerisierung des Formaldehyds tritt bei der Versprühung dieser Glycerin-Formaldehydwassermischung nicht ein. Die dabei erzeugten Nebeltröpfchen besitzen ein starkes Eindringungsvermögen, sie benetzen die Gegenstände gründlich und saugen sich in sie ein. Dadurch wird eine gute und ausgiebige Desinfektionswirkung erzielt. (Patentbl. **21**. 63. DRP. 106726. 16/12. 97.)

Filter. **Ernst de Haas**, Pankow, *Filterdichtung*. Die Erfindung betrifft eine neue Abdichtung des Filterkörpers gegen den Rand der den Filterkörper umgebenden Filtertrommel. (Patentbl. **21**. 57. DRP. 106229. 1/1. 99.)

Kälte- und Eiserzeugung. **Hans Henrik Schou**, Kopenhagen, *Kältemaschine*. (Patentbl. **21**. 30. DRP. 106350. 20/11. 98.)

Braunschweigische Maschinenbau-Anstalt, Braunschweig, *Rühr- und Kühlvorrichtung*. (Patentbl. **21**. 30. DRP. 106351. 22/11. 98.)

Trockenvorrichtungen. **Ferd. Gothot**, Mülheim a. Ruhr, *Rotierende Rösttrommel*. (Patentbl. **21**. 53. DRP. 105951. 26/11. 97.)

Elektrochemie. **Hermann Becker**, Paris, *Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen, die leichter sind als ihre Elektrolyte*. Die Vorrichtung gestattet, das Metall in bequemer Weise unter Abschluſs der Luft zu sammeln u. zugleich zu verhüten, daſs es sich im Elektrolyten wieder löst, nachdem es die Kathode verlassen hat. (Patentbl. **21**. 82 DRP. 104955. 21/1. 99.)

v. d. Poppenburg's Elemente und **Akkumulatoren, Wilde & Co.**, Hamburg, *Galvanisches Element*. Die mit depolarisierender Masse gefüllte und durch eine Isolationsschicht abgeschlossene cylindrische Kohlenelektrode steht auf einer aus wl. schwefelsauren Salzen mit oder ohne Zusatz von chlorsaurem Natron oder gleichwertigen Stoffen bestehenden Schicht, welche den Boden des Batteriegefäſses bedeckt. In der Bodenschicht können zur Erhöhung der Wirksamkeit des Elementes metallische Einbettungen in Form von Platten, Spänen, Kugeln etc. vorhanden sein. Auf der Bodenschicht ist, die Kohlenelektrode konzentrisch umgebend, eine poröse Scheidewand aufgelegt, auf welcher die Zinkelektrode steht, u. welche die Bodenschicht von dem die Elektroden umgebenden Elektrolyten trennt. Derartige Elemente geben eine lange Zeit konstante Klemmenspannung von über 2 Volt. (Patentbl. **21**. 9. DRP. 106025. 14/12. 97.)

Max Schneevogel, Berlin, *Säure und gasdichte Anschluſsvorrichtungen der Leitungsdrähte bei Primär- und Sekundärelementen*. (Patentbl. **21**. 9. DRP. 106026 22/11. 98., Zus.-Pat. zu 104104. 24/4. 98., vgl. C. **99**. II. 799.)

Alfred Henneton, Lille, Frankreich, *Sammlerelektrode*. Die aus spiralförmig aufgerolltem Bleiband bestehende Elektrode unterscheidet sich von den bekannten Elektroden dieser Art dadurch, daſs die einzelnen Lagen an den Stirnseiten in Richtung eines Durchmessers verlötet und dann mitsamt den Lötstreifen in der Richtung eines Radius aufgeschlitzt sind. (Patentbl. **21**. 9. DRP. 106027. 26/6. 98.)

Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Abstichvorrichtungen für elektrische Öfen*. An die Abstichöffnung des Ofens schlieſst sich ein auf- und abwärts bewegliches Knierohr an, dessen wagrechter Schenkel mit einem beliebig heb- und senkbaren Asbestschlauch oder einer Klappenvorrichtung versehen ist. Hierdurch kann das Schmelzprod. durch Senkung des Schlauches oder Bethätigung der Klappen-

vorrichtung unter Luftabschlufs ohne Unterbrechung des Betriebes und in nahezu erkaltetem Zustande dem Ofen entnommen werden. (Patentbl. **21**. 64. DRP. 106049. 7/2. 99.)

H. Beckmann, Magdeburg, *Rotierende Vorrichtung zur Massengalvanisierung sperriger Gegenstände.* (Patentbl. **21**. 20. DRP. 106052. 31/1. 99.)

John Laskey Dohell, Harlesden, *Galvanische Batterie mit Lösungselektrode aus Kohle.* (Patentbl. **21**. 34. DRP. 106231. 4/2. 98.)

Sächsische Akkumulatorenwerke, Aktien-Gesellschaft, Dresden, *Polklemme für elektrische Batterien.* (Patentbl. **21**. 34. DRP. 106232. 19/7. 98.)

Hans Strecker, Köln, *Verfahren zur Herstellung von positiven Masseplatten für Stromsammler.* Die in der Mitte durchbrochene Elektrode ist an dieser Stelle mit einem mehrteiligen, die wirksame M. zusammenhaltenden Ring versehen. Letzterer wird vor dem Eintragen der wirksamen M. in den Rahmen gelegt. Um eine Lockerung des Zusammenhangs zwischen Ring u. wirksamer M. beim Trocknen der letzteren zu verhindern, wird diese mit Alkalilsg. nur schwach angefeuchtet in den Rahmen eingetragen. Um ferner die beim Eintauchen der Platte in die mit Schwefels. angesäuerte Alkalisulfatlsg. eintretende Volumvergröfserung der wirksamen M. zu verringern, wird der Bleiglätte Bleikarbonat zugesetzt. Die Platte wird, ohne sie weiter zu trocknen, in die obige Sulfatlsg. gebracht, wodurch die beim Trocknen eintretende Krustenbildung vermieden wird. (Patentbl. **21**. 34. DRP. 106233. 14/10. 98.)

Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.-Bockenheim, *Montierung von Thermoelementen für Mefszwecke.* (Patentbl. **21**. 34. DRP. 106234. 1/2. 99.)

Marius Otto, Neuilly, Seine, *Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen.* Die Einleitungen und stufenweise auf einander folgenden Unterbrechungen der elektrischen Entladungen werden durch drehbare Trennungsscheiben erzeugt, deren je eine zwischen zwei festen Elektroden angeordnet und abwechselnd leitend und nicht leitend eingeteilt ist, so dafs, wenn der leitende Teil die Entladung zuläfst, bei fortgesetzter Drehung der Scheibe der nicht leitende Teil dieselbe wieder unterbricht, um dadurch selbstthätig gefährlichen Kurzschlüssen vorzubeugen. (Patentbl. **21**. 57. DRP. 106514. 30/3. 99.; Zus.-Pat. zu 96400. 5/6. 97.; vgl. C. **98**. 77.)

Henri Abraham und **Louis Marmier**, Paris, *Verfahren zur ununterbrochenen Kühlung der Elektroden von Ozonerzeugern während des Betriebes.* Die ununterbrochene Kühlung der Elektroden von Ozonerzeugern geschieht dadurch, dafs der Wasserzuflufs zu den Elektroden periodisch unterbrochen wird, worauf das W. die beiden Elektrodenreihen ununterbrochen durchfliefst, u. endlich der Wasserabflufs periodisch und abwechselnd mit dem Zuflufs unterbrochen wird, zum Zwecke, eine starke und regelmäfsige Abkühlung herbeizuführen und gleichzeitig die Isolation der Elektroden aufrecht zu erhalten. Das Verf. ist eine Übertragung des bereits bekannten und für gewisse Fälle zur ununterbrochenen Kühlung von Elektroden angewendeten auf die Ozonerzeugungsapparate. Durch dasselbe wird die Anwendung von Ozonerzeugern grofsen Umfanges (von mehreren Hunderten Kilowatt) ermöglicht. (Patentbl. **21**. 57. DRP. 106711. 12/8. 97.)

Alexander Pallavicini, Berlin, *Sammlerelektrode.* Der Masseträger besteht aus einer durchbrochenen, stellenweise auf beiden Seiten mit Stiften versehenen Bleiplatte mit umgebogenen Rändern. Er wird durch Gufs in einem Stück mit senkrecht stehenden Rändern hergestellt. Letztere werden sodann vor dem Eintragen der wirksamen Masse umgebogen. Hierdurch werden Lötstellen an dem Masseträger vermieden. (Patentbl. **21**. 59. DRP. 106762. 17/2. 99.)

Aufbereitung. **John Henry Darby**, Brymbo b. Wrexham, Grafsch. Denbigh, Fürstent. Wales, Grofsbritannien, *Vorrichtung zur Entwässerung und Zerkleinerung nasser Stoffe, insbesondere gewaschener Kohle.* (Patentbl. **21**. 73. DRP. 104829. 23/10. 98.)

Metallurgische Gesellschaft, A.-G., Frankfurt a. Main, *Magnetanordnung für Scheideapparate.* (Patentbl. **21**. 73. DRP. 104858. 14/9. 98.)

August Hauck, Friedrichsthal b. Saarbrücken, *Verfahren zur Verarbeitung von Kohlenschlamm.* Der getrocknete Schlamm wird einer Windsichtung unterworfen, derart, dafs der mehlartige, aschenreiche Teil schwebend fortgetragen wird, während der aschenarme, feinkernige Teil zu Boden sinkt. (Patentbl. **21.** 55. DRP. 106307. 6/12. 98.; Zus.-Pat. zu 92632. 14/11. 96.)

Mechernischer Bergwerks-Aktien-Verein, Mechernich, *Elektromagnetischer Erzscheider mit gegen einander umlaufenden cylindrischen Polflächen.* (Patentbl. **21.** 1. DRP. 106450. 17/7. 98.)

Ljub. Kleriti, Belgrad, Serbien, und **Oskar Bilharz**, Berlin, *Schleuderseparator.* (Patentbl. **21.** 74. DRP. 106685. 11/11. 98.)

Hugo Petersen, Lazyhütte, Post Buchatz, O.-S., *Vorbehandlung trocken aufzubereitender sulfidischer Erze mit dolomitischer Gangart.* Die Erze werden mit einer ätzenden Fl. oder Lsg. behandelt, welche das Schwefelmetall unverändert läfst, dagegen eine blendend weifse Farbe des Dolomits hervorruft, so dafs dieser leicht unterschieden und ohne Schwierigkeiten entfernt werden kann. (Patentbl. **21.** 55. DRP. 106686. 12/3. 99.)

Metalle. **Léon Henry François Pugh**, Longwy, Frankreich, *Vorrichtung zur Einführung von flüssigen Kohlenwasserstoffen in die Gebläseluft von Hochöfen und dergleichen.* (Patentbl. **21.** 76. DRP. 105144. 30/10. 98.)

Alexander Sattmann, Donawitz b. Leobece, Österreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Frischen von Roheisen.* Das Verf. besteht darin, dafs man das im Hochofen gewonnene oder in einem Ofen umgeschmolzene fl. Roheisen nach Abscheidung der Schlacke kontinuierlich nach einem geheizten Sammelofen abfliefsen läfst u. aus demselben auf dem Wege vom Hoch- oder Umschmelzofen zum Sammelofen durch die Wirkung oxydierender, Wärme abgebender Gase Silicium, Mangan, Phosphor, Kohlenstoff etc., teilweise oder fast ganz abscheidet, wodurch entweder ein für einen nachfolgenden Vollenduugsprozefs gut vorbereitetes Ersatzmaterial oder fertiges schmiedbares Eisen gewonnen wird. (Patentbl. **21.** 76. DRP. 105281. 20/3. 98.)

James Williard Miller, Pittsburg, V. St. A., *Vorrichtung zum Verschliefsen des Stichloches von Öfen mittels Lehm od. dgl.* (Patentbl. **21.** 6. DRP. 106024. 25/11. 98.)

C. Hoepfner, Frankfurt a. M., *Verfahren der Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Laugen.* Das Verf. bezweckt die Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Lösungen, auch solchen galvanischen Ursprungs, in einer Art kontinuierlichen Kreisprozesses. Derselbe wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$ZnS + CaO + C = Zn + CaS + CO,$$
$$CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S,$$
$$2ZnSO_4 + H_2S = ZnH_2(SO_4)_2 + ZnS.$$

Aus Zinklaugen wird das Zink oder ein Teil desselben mittels Schwefelwasserstoff als Schwefelzink ausgefällt, welches mit Kalk und Kohle zu metallischem Zink und Schwefelcalcium verhüttet wird. Letzteres ist wieder zur Rückbildung von Schwefelwasserstoff und Kalk benutzbar, während die bei der Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff entstehende Lauge immer wieder von neuem zur Lsg. von Zink oder Zinkoxyd verwendbar ist. (Patentbl. **21.** 17. DRP. 106045. 24/9. 98.)

Antoine Layoix, Paris, *Amalgamiervorrichtung mit zwei senkrechten conaxialen Cylindern.* (Patentbl. **21.** 17. DRP. 106046. 14/10. 98.)

Luis Correa y Aguirre, La Felguera, *Flammofen.* Der Gasflammofen dient zur Bearbeitung von Bleierzen. (Patentbl. **21.** 17. DRP. 106047. 30/12. 98.)

Schlufs der Redaktion: den 12. Febr. 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 10. 7. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Adolph L. Voege, *Die elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat.* Der Vf. beabsichtigt, die Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion dieses Stoffes mit Berücksichtigung des Einflusses des Kathodenmaterials, der Stromdichte, Temperatur, Säurekonzentration und der Ggw. von Kationen des Metalls, aus welchem die Elektrode besteht, zu ermitteln. Die Strommessung geschah mit Hilfe eines nach den Angaben von OETTEL hergestellten Kupfervoltameters. Wegen der Verschiedenheit der aufgelösten und der abgeschiedenen Kupfermenge wurde das Mittel aus beiden Beobachtungen zur Bestimmung des Reduktionswertes zu Grunde gelegt. Es ergaben sich hierbei unaufgeklärte Unterschiede gegenüber den gleichzeitig in einem Sauerstoff-Wasserstoffvoltameter bestimmten Gasmengen. Die gewonnenen Ergebnisse werden in folgende Sätze zusammengefafst.

In sauren Lsgg. ist die Reduktion gröfser als in alkalischen. — Der Reduktionsbetrag ist bei Verwendung von Zinkelektroden gröfser als bei Benutzung von Kadmiumelektroden und ebenso mit letzteren gröfser als mit Platinelektroden. — Mit Zink und Platin nimmt der Reduktionswert mit abnehmender Stromdichte stark zu, beim Kadmium nicht. — Die physikalische Beschaffenheit der Zinkelektroden beeinflufst die Reduktion wesentlich. — Steigende Temperatur erleichtert die Reduktion. — Das Maximum der Reduktion wird mit etwa $1^1/_2$ n. Schwefelsäure erreicht. — Die mit abnehmender Stromdichte beobachtete Zunahme der Reduktion steht vielleicht in Zusammenhang mit einer Änderung der Spannung. — In Kombinationen mit Zink-, Kadmium- u. Platinelektroden findet an der Anode keine elektrolytische Reduktion statt. Das beobachtete Chlorid ist auf die Einw. der S. u. auf Diffusion von der Kathode zurückzuführen. — Infolge der reduzierenden Wirkung des bei der Wechselwirkung des Zinks mit dem gebildeten Alkali entwickelten Wasserstoffs beträgt der Reduktionswert über 100%. — Kupfer wird durch Schwefelsäure bei Ggw. von Kaliumchlorat reichlich gel. unter B. einer entsprechenden Menge Kaliumchlorid. — Die chemische Reduktion des Kupfers übertrifft die des Zinks etwa um das Vierfache für äquivalente Mengen. — Die elektrolytische Reduktion mit Kupferelektroden ist wahrscheinlich geringfügiger als mit Zinkelektroden. (The Journ. of Physical Chem. 3. 577—601. 12. [6] 1899. Cornell University.) BÖTTGER.

J. Precht, *Neue Versuche zur Theorie der photographischen Prozesse.* Exponierte Platten geben kein Hauchbild. Wenn man Bromsilberkollodiumplatten nach der Entw. mit einer Lsg. von Metol und Citronensäure übergiefst, so entsteht kein Bild, wohl aber, wenn man der Lsg. auch Silbernitrat zusetzt. Man ist aber nicht gezwungen, diese physikalische Entw. auf die Existenz von Silberkeimen im latenten Bilde zurückzuführen; durch die physikalische Entw. wird nur eine Veränderung der Oberfläche irgend welcher Art bewiesen. Den Versuch von ABNEY der Verstärkung einer unterbelichteten Platte durch Aufgiefsen einer Kollodiumemulsion konnte der Vf. nicht mit Erfolg wiederholen, wenn kein lösliches Silbersalz in der Emulsion vorhanden war; in diesem Falle beruht aber die Verstärkung nur auf physikalischer Entwickelung durch die vereinte Wirkung des Entwicklers mit der Silberlsg. Auch

diese Verss. geben also keine Stütze für die Silberkeimtheorie. Zur völligen Zerstörung des latenten Bildes ist eine sehr lange Behandlung mit konz. Salpetersäure nötig, während das entwickelte und fixierte Bild fast momentan durch Salpetersäure zerstört wird. Allerdings ist die Zerstörung im letzteren Falle nicht vollständig. Es bleibt eine schwache Spur des Bildes erhalten, die sich zum scharfen Bilde durch physikalische Entwickelung mit Metolsilberlsg. verstärken läfst. Jedenfalls wird weitaus die Hauptmenge des aus Silber bestehenden fertigen Negativs sofort durch Salpetersäure gelöst. Da das latente Bild nur sehr langsam zerstört wird, kann es nicht aus metallischem Silber bestehen.

Der in k. konz. Salpetersäure nicht l. Teil des fertigen Negativs entsteht nicht schon im Entwickler durch Absatz einer Farbstoffschicht, da das entwickelte unfixierte Bild in Salpetersäure vollkommen l. ist. Der Vf. nimmt an, dafs bei der Fixierung eine, wenn auch geringe Menge einer schwer l. Silberverb. entsteht, die durch Salpetersäure nicht gelöst wird und vielleicht Schwefelsilber ist. Eine aus reinem Bromsilber bestehende Schicht zieht nach der Behandlung mit Thiosulfat Silber aus der Metolsilberlsg. proportional ihrer Dicke an. Auch daraus geht hervor, dafs die physikalische Verstärkung nicht an die Ggw. von Silberkeimen gebunden ist. (Arch. f. wiss. Phot. **2**. 1—8. Januar. Heidelberg.) Bodländer.

Karl Schaum, *Zur Theorie des photographischen Prozesses*. Bei kritischer Besprechung der für und gegen die verschiedenen Theorien der primären Lichtwirkung auf die Platte angeführten Gründe gelangt der Vf. zu dem Schlufs, dafs weder die Struktur-, noch die Subhaloid-, noch die Silberkeimtheorie jede für sich allein das Verhalten des latenten Bildes völlig zu erklären vermag. Bei sämtlichen Verff. beruht der Entwickelungsvorgang auf der Wirkung der infolge von Oberflächenbeschaffenheiten abgeschiedenen oder aus Subhaloid entstehenden oder direkt durch das Licht gebildeten Metallkeime. (Arch. Phot. **2**. 9—16. Marburg.) Bodländer.

B. R. de Bruyn, *Beitrag zur Kenntnis der Gleichgewichte mit zwei flüssigen Phasen in Systemen von einem Alkalisalz, Wasser und Alkohol*. Es wurden die folgenden Systeme untersucht, in denen zwei nicht mischbare Fll. auftreten: Ammoniumsulfat, Äthylalkohol und Wasser; Kaliumcarbonat, Methylalkohol und Wasser; Kaliumcarbonat, Äthylalkohol und Wasser; Natriumsulfat, Äthylalkohol u. Wasser. Benutzt werden eigene Verss. und die Resultate der Unterss. von Traube u. Neuberg, Bodländer und Linebarger. Im System Ammonsulfat, Äthylalkohol und W. nähern sich die Zusammensetzungen der mit festem Salz im Gleichgewicht befindlichen Schichten um so mehr, je tiefer die Temperatur ist. Unterhalb 8° tritt keine Schichtenbildung ein. Bei 9° enthält die untere Schicht 59,4°/₀ W., 16,8°/₀ A., 23,8°/₀ Salz, die obere 58,5°/₀ W., 27,0°/₀ A., 14,5°/₀ Salz. Bei 50° ist die Zus. der unteren Schicht 54,8°/₀ W., 4,1°/₀ A., 41,1°/₀ Salz, die der oberen 34,3°/₀ W., 64,5°/₀ A., 1,2°/₀ Salz. Analoges Verhalten zeigen die Systeme aus Kaliumcarbonat, Methylalkohol und W. Hier liegt die Grenze der Entmischung bei —35°. Bei höherer Temperatur sind in Berührung mit festem Salz zwei Schichten möglich, deren Zus. um so mehr sich voneinander entfernt, je höher die Temperatur ist. Im System Kaliumcarbonat, Äthylalkohol u. W. findet auch bei tiefster Temperatur in Ggw. des festen Salzes keine Vereinigung der Schichten statt. Zwischen —18 u. +75° bleibt der Alkoholgehalt der unteren Schicht konstant —0,2°/₀, u. ihr Salzgehalt steigt von 51,2 auf 57,9°/₀, während in der oberen Schicht der Alkoholgehalt zwischen 90,3 u. 91,9°/₀ unregelmäfsig schwankt, und der Salzgehalt von 0,03 auf 0,12°/₀ steigt.

Im System Glaubersalz, wasserfreies Natriumsulfat, Äthylalkohol und Wasser wird durch wachsenden Alkoholgehalt der Umwandlungspunkt des Hydrats in das Anhydrid immer mehr herabgedrückt, und zwar von 32,5° bei Abwesenheit von A. auf 10° bei Ggw. von 76°/₀ A., 24°/₀ W. u. 0,02°/₀ Natriumsulfat in der Lsg. Unters.

wurden bei verschiedenen Temperaturen auch die Löslichkeiten von Glaubersalz, wasserfreiem Natriumsulfat u. des Hydrates $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, in verd. A. von wechselndem Gehalt. Das Heptahydrat ist in keiner Lsg. stabil. Die Löslichkeit des Deka- und Heptahydrats in verd. A. steigt sehr mit der Temperatur, die des Anhydrids fällt sehr stark mit steigender Temperatur. Die Löslichkeit des Ammoniumsulfats in verd. A. steigt mit der Temperatur.

Wenn das Salz als Bodenkörper fehlt, bewirkt in Lsgg. von Ammonsulfat in wss. A. bei höherem Alkoholgehalt Erwärmung bei geringerem Alkoholgehalt Abkühlung die B. zweier Schichten in vorher homogenen Mischungen. Wurden in einem wss. A. mit 30,5% Alkohol, 15,40% Ammonsulfat gelöst, so entstand eine Lsg., die zwischen 22,4° und 39° homogen war und sowohl bei tieferer, als bei höherer Temperatur in zwei Schichten zerfiel. Analoges gilt für ungesättigte Lsgg. von Kaliumcarbonat in wss. Äthylalkohol. In ungesättigten homogenen Lsgg. von Kaliumcarbonat in wss. Methylalkohol findet Schichtenbildung bei Temperaturerhöhung statt. Bei dem Natriumsulfat trat Schichtenbildung in Abwesenheit von festem Salz nur in übersättigten Lsgg. und bei Temperaturen über 20° ein. Vom Kaliumcarbonat bestehen die Hydrate $2K_2CO_3 \cdot 3H_2O$ u. $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$; beim Natriumsulfat existiert das Salz $Na_2SO_4 \cdot H_2O$ nicht. Der Beweis wurde nach der Methode der isothermen Dest. geführt. (Z. physik. Ch. **32**. 63—115. 6/2. Leiden.) BODLÄNDER.

C. M. **Guldberg**, *Das Volum der Moleküle.* Es empfiehlt sich, die Volume von Fll. unter solchen Bedingungen zu vergleichen, unter denen sie vom Druck und der Temperatur nicht mehr abhängig sind. Das sind die kleinsten Volume, die ein Stoff einnehmen kann. Ihr Wert läfst sich mit Hilfe der Zustandsgleichung:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v-u} - x$$

berechnen. u ist unabhängig von der Temperatur und gleich dem Minimalvolum bei unendlich grofsem Druck. Aus Verss. von AMAGAT über die Kompressibilität der Fll. wurde der Wert des Minimalvolums für mehrere Stoffe berechnet. Ähnliche Werte ergiebt die Berechnung nach dem vom Vf. früher (1869) aufgestellten Ausdehnungsgesetz für Fll. Es wurde ferner das Molekularvolum und die Dichte verschiedener Fll. beim absoluten Nullpunkt berechnet. Eine Berechnung der Molekularvolume aus den Atomvolumen nach dem additiven Schema ist nicht möglich. Vielmehr ist das Volum der Moleküle auch von den Stellungen der Atome abhängig. (Z. physik. Ch. **32**. 116—26. 6/2.) BODLÄNDER.

G. **Bredig**, *Über kolloidales Kadmium.* Nach der vom Vf. früher (Z. f. angew. Ch. **1898**. 951; C. **99**. I. 326) angegebenen Methode der kathodischen Zerstäubung im Lichtbogen wurde eine tiefbraune Lsg. von kolloidalem Kadmium erhalten, die sich in einigen Stunden beim Stehen an der Luft, schneller beim Schütteln oxydiert, bei Luftabschlufs aber sich länger erhält. Auch kolloidales Zink wurde einmal in Form einer äufserst unbeständigen Lsg. erhalten. (Z. physik. Ch. **32**. 127—28. 6/2. Leipzig.) BODLÄNDER.

G. **Bredig** und A. **Coehn**, *Über kolloidale Lösungen. Bemerkung zu den Abhandlungen der Herren Stoeckl, Vanino und Stark.* Dafs kolloidale Metalllsgg. keine heterogene Struktur besitzen, ist schon vor Erscheinen der Arbeit von STOECKL und VANINO (Z. physik. Ch. **30**. 98; C. **99**. II. 956) von BREDIG nachgewiesen worden (Z. f. angew. Ch. **1898**. 954; C. **99**. I. 326). Dafs Kolloide die Erscheinung der elektrischen Überführung zeigen, hat schon COEHN (WIEDEMANN's Ann. **64**. 217; C. **98**. I. 1153) nachgewiesen. Die Erscheinung der Pseudofällung u. Flockenbildung ist vor STARK (WIEDEMANN's Ann. **68**. 117. 618) von BODLÄNDER, LINDER und

Picton, Lottermoser u. a. untersucht worden. Die Koagulation der Lsgg. ist nicht durch die B. von Gasblasen infolge des Zusatzes von Elektrolyten verursacht, da sie auch in gasfreien Fll. erfolgt. (Z. physik. Ch. 32. 129—32. 6/2. Leipzig u. Göttingen.) Bodländer.

Ludwik Bruner, *Über die Hydrolyse der Salzlösungen.* Im Anschluſs an die Arbeit von Ley (Z. physik. Ch. 30. 193; C. 99. II. 1011) berichtet der Vf. über seine 1893 ausgeführte, aber nur im kurzen Auszug in polnischer Sprache veröffentlichte Unters. über die Hydrolyse von 23 Chloriden, 10 Nitraten u. 3 Sulfaten. Am stärksten hydrolysiert sind die Chloride der vierwertigen Elemente $SnCl_4$ und $ZrCl_4$. Diesen nahe stehen die Ferri-, Aluminium-, Uranyl- und Berylliumsalze, während für andere Salze die Hydrolyse kleiner ist, als 1%. In Lsgg. von NH_4Cl, KCl, LiCl, $MnCl_2$, $CoCl_2$, $CeCl_3$, $ErCl_3$, $AgNO_3$, $Mn(NO_3)_2$ und $Cu(NO_3)_2$ ist die Hydrolyse gar nicht, bei $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ nicht sicher nachweisbar. Am stärksten hydrolysiert sind die Chloride, schwächer die Nitrate, am wenigsten die Sulfate. Die Bestimmung der Hydrolyse erfolgte durch die Zuckerinversion. (Z. physik. Ch. 32. 133—36. 6/2. Krakau.) Bodländer.

James Walker, *Über die Beziehung zwischen den Dissociationskonstanten schwacher Säuren und der Hydrolyse ihrer Alkalisalze.* Wenn die Leitfähigkeit des W. $0,7 \times 10^{-6}$ nicht übersteigt, rührt sie fast ausschlieſslich von der atmosphärischen Kohlensäure her. Man kann dann unter Berücksichtigung der bekannten Dissociation der Kohlensäure auch die Leitfähigkeit sehr schwacher SS. mit solchem W. bestimmen. Es sind die vom Vf. bestimmten Dissociationskonstanten K. 10^{10} für:

Essigsäure	Kohlensäure	Schwefelwasserstoff	Borsäure	Cyanwasserstoff	Phenol
180000	3040	570	17	13	1,3.

Daraus läſst sich die Hydrolyse der Alkalisalze berechnen. Sie beträgt in $^1/_{10}$-normaler Lsg.:

Natriumacetat	Natriumdicarbonat	Natriumsulfhydrid
0,008%	0,06%	0,14%
Natriummetaborat	Natriumcyanid	Natriumphenolat
0,84%	0,96%	3,0%.

Shields erhielt durch direkte Bestimmung aus der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats für Natriumacetat 0,008%, Kaliumcyanid 1,1%, Kaliumphenolat 3,0%. (Z. physik. Ch. 32. 137—41. 6/2. Dundee.) Bodländer.

R. Abegg und **Cl. Immerwahr**, *Notiz über das elektrochemische Verhalten des Fluorsilbers und des Fluors.* Fluorsilber erwies sich in wss. Lsg. als stark dissociiert. In der normalen Lsg. ist die Dissociation 57%, in der $^1/_{10}$normalen Lsg. etwa 82%. Die verdünntesten Lsgg. sind wahrscheinlich etwas hydrolytisch dissociiert. Die neutralen Lsgg. des Fluorsilbers nehmen Silberoxyd auf u. reagieren dann alkal., was die Vff. auf die B. von komplexen Kationen Ag_2AgOH zurückführen. — Die Zersetzungsspannung des Fluors ist etwa 1,75 Volt. — Die Dissociation der ein- u. einwertigen Salze und starken SS. ist nicht gleich groſs, sondern nimmt bei sinkender Elektroaffinität etwas ab; in normaler Lsg. ist z. B. die Dissociation des KNO_3 64%, des $AgNO_3$ 58%, ferner die des NaCl 68%, des Natriumacetats 54%. (Z. physik. Ch. 32. 142—44. 7/2. Breslau.) Bodländer.

Karl Schaum, *Erwiderung an Herrn Ernst Cohen.* Die Erwiderung bezieht sich auf einen persönlichen Angriff in Cohen's Abhandlung (S. 389), über den an dieser Stelle nicht berichtet worden war. (Z. physik. Ch. 32. 150—52. 6/2. Marburg.) Bodländer.

J. E. Trevor, *Über thermische und dynamische Koeffizienten.* Die Abhandlung knüpft an die vor kurzer Zeit erschienene Unters. (S. 242) an, u. zwar wird gezeigt, auf welche Weise sich die gegenseitigen Beziehungen der Differentiale der Gröfsen p, v, O, η aus der Energiegleichung ergeben. (The Journ. of Physical Chem. 3. 573 bis 576. 12. [9] 1899. Cornell University.) BÖTTGER.

Paul Dutoit und **Louis Friderich**, *Über die Oberflächenspannung einiger organischen Flüssigkeiten.* Die Temperaturkoeffizienten k der Oberflächenspannung wurden für die folgenden Stoffe bestimmt. Die Zahlen mit einem * sind den Beobachtungen von RAMSAY und SHIELDS entnommen.

	k		k
Benzol	2,10 *	Butyronitril	1,89
Toluol	2,12 *	Benzonitril	2,13 *
m-Xylol	2,20	p-Toluonitril	1,88—2,05
Mesitylen	2,15		
Durol.	2,14	Hexan	2,11
Pentamethylbenzol . . .	2,165	Oktan	2,24 *
		Diphenyl	2,22
Anilin	1,60—2,05	Naphtalin	2,29
Methylanilin	1,99—2,08	Acenaphten	2,31
Äthylanilin	2,22	Diphenylmethan	2,25
Dimethylanilin	2,39	Diphenyläthan (a.) . . .	2,49
Diäthylanilin	2 34	Pyridin	2,17
o-Toluidin	2,05	Chinolin	2,43
p-Toluidin	1,72	Aceton	1,83
Dimethyl-o-toluidin . . .	2,53	Methyläthylketon . . .	1,85
Diphenylamin	2,57	Methylpropylketon . .	2,01 *
Acetonitril	1,50—1,56	Acetophenon	2,14
Propionitril	1,67—1,74	Benzophenon	2,63

Diejenigen Stoffe, deren Temperaturkoeffizient nicht konstant ist, wie Anilin, Methylanilin, Acetonitril, Propionitril u. p-Tolunitril, haben ein mit der Temperatur wechselndes Molekulargewicht, sind also teilweise polymerisiert. Aber auch bei den normalen Stoffen, deren Temperaturkoeffizient konstant bleibt, ändert sich dessen Wert innerhalb weiterer Grenzen, als man bisher annahm. (C. r. d. l'Acad. de sciences **130**. 327—30. [5/2.*].) BODLÄNDER.

Alb. Colson, *Über die volumetrische Bestimmung des Wasserstoffs und die chemischen Tensionen.* Wasserstoff wird in der Kälte von Silberoxyd absorbiert. Erhitzt man auf 100°, so wird die Rk. beschleunigt, verläuft quantitativ, und man kann dieselbe dann benutzen, um H von anderen Gasen, sogar von freiem O, zu trennen. Auch Methan und Äthan werden von Silberoxyd nicht absorbiert. — Die Schnelligkeit der Absorption des H durch Silberoxyd steht bei 0° nicht im Verhältnis zu der vorhandenen Menge Oxyd (vergl. unten). Diese Konstanz der Schnelligkeit wird erklärlich, wenn man eine wirkliche Tension des Silberoxyds oder der Hydroxylionen, hervorgerufen durch die Einw. des H auf die in Spannung befindlichen Partikeln, annimmt. Diese Tension des Silberoxyds ergiebt sich aus der Thatsache, dafs das reduzierte Silber nicht auf seinem Platze bleibt, sondern zum Teil auf das Glasrohr geführt wird, welches durch das Ag gefärbt wird. Diese Erscheinung ist ein neues Beispiel für die *Diffusion fester Körper in Gase.* Dieselbe wurde vom Vf. im Jahre 1881 beobachtet. Damals mufste aber zum Nachweis der Diffusion der esten Körper in Gase Wärme angewandt werden, während die Einw. des H auf Silberoxyd bei ca. 0° vor sich geht.

In der folgenden Zusammenstellung bedeutet *L* die Strecke, um welche das Hg innerhalb 24 Stunden in einer fast horizontalen, mit H gefüllten Röhre vordringt. Diese Röhre taucht mit dem offenen Ende in eine Quecksilberwanne und enthält an ihrem geschlossenen Ende ca. 2 g Silberoxyd. *T* ist die Temperatur:

T =	1,5 bis 3,5°	1,2°	1,5°	1,5°	2,5°	3°
L =	132 mm	135	141	150	150	170

T =	0 bis 2°	3°	3,5°	3,5°
L =	160	160	140	142.

Das Anfangsgewicht des Silberoxyds (2 g) war im Verlauf des Vers. (13. bis 24. Dez. 1899) auf 0,76 g reduziert. Diese letzten Mengen werden sehr langsam reduziert. — Bei 100° verläuft die Einw. des Wasserstoffs auf das Silberoxyd viel schneller. Hierbei findet auch der Transport des Ag auf die Glasröhre statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 330—32. [5/2.*].) Hesse.

R. Abegg, *Bemerkung über die Dissociationswärme der Violursäure und die des Wassers*. Aus den Bestimmungen von Guinchard (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1723; C. **99**. II. 290) über die Änderung der Dissociationskonstanten der Violursäure mit der Temperatur ergiebt sich die Dissociationswärme —3700 Cal. Der große Wert stützt die Anschauung von Guinchard, daß der Dissociation der Violursäure eine Umlagerung des neutralen Moleküls vorangeht. Zu gleichem Schluß führt die große Dissociationswärme der Flußsäure, bei der Doppelmoleküle vor der elektrolytischen Dissociation in einfache gespalten werden und namentlich die des Wassers, bei der der nicht elektrolytische Zerfall der komplexen Moleküle in einfache die Hauptmenge der Dissociationswärme beansprucht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 393 bis 395. 12/2. Breslau.) Bodländer.

Organische Chemie.

Maurice Prud'homme, *Eine neue Methode der Methylierung*. Dieselbe besteht in der Einw. von Formaldehyd bei Ggw. von naszierendem Wasserstoff. Es gelang so unter Anwendung von Zinkstaub und Salzsäure als H-lieferndes Mittel Fuchsin, das einfachste Rhodamin, Thionin (Lauth'sches Violett) u. Safranin zu methylieren. Letzteres liefert zuerst ein Rotviolett, zuletzt ein Blau, scheinbar ein Indulin. (Mon. scient. [4] **14**. I. 73. — Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 69.) Muhlert.

A. Fock, *Chemisch-krystallographische Notizen*. 1. *Phenazon*, $C_{12}H_8N_2$, krystallisiert aus A., F. 136°. (Täuber Darsteller). Monoklin-holoedrisch, 0,99146 : 1 : 0,58490, a c = 69° 9′. Beobachtet: {110}, {001}, {$\bar{1}$11}. {010}. Schöne, schwach gelblichbraune, lange Prismen oder rhomboederähnliche Formen. Spaltbarkeit nicht beobachtet. — 2. *Orthodinitrodiphenyl*, $C_{12}H_8N_2O_4$, krystallisiert aus A., F. 124° (Täuber Darsteller). Monoklin-holoedrisch, 1,2849 : 1 : 0,9029, a c = 58° 51′. Beobachtet: {110}, {001}, {$\bar{1}$11}, {100}, {021}. Glänzende Prismen nach der Vertikalaxe. Deutliche Spaltbarkeit nach {110}. — 3. *Kondensationsprodukt aus Di-o-diamidodiphenyl und Benzil*, $C_{26}H_{18}N_2$, krystallisiert aus Eg., F. 238° (Täuber, Darsteller, C. **93**. I. 97). Rhombisch-holoedrisch, 0,6976 : 1 : 0,80261. Beobachtet: {110}, {010}, {111}. Gelbliche Prismen nach der Vertikalaxe, meist ohne Endflächen. Stengeliges Gefüge. Spaltbarkeit nicht beobachtet. — 4. *Monokaliumsalz der Pyrazidintetracarbonsäure*, $C_8H_3KN_2O_8 + 8H_2O$, krystallisiert aus 15%iger HCl (Täuber Darsteller, C. **95**. I. 844). Triklin-holoedrisch, 1,1216 : 1 : ?, bc = 89° 9′, ac = 104° 24′, ab = 67° 22′. Beobachtet: {100}, {010}, {001}, {110}. Glänzende Krystalle ohne Spaltbarkeit. — 5. *Phenylazo-o-kresoläthyläther*, $C_{15}H_{16}N_2O$, krystallisiert aus A., F. 60° (Täuber

Darsteller). Monoklin-holoedrisch, 0,6222 : 1 : 0,5161, ac = 85° 15′. Beobachtet: {110}, {001}, {010}, {011}, {$\bar{1}$11}. Rotbraune Prismen nach der Vertikalaxe. Spaltbarkeit deutlich nach den Flächen {110}. — 6. *Methoäthylheptanonolid (Ketolakton aus Terpineol)*, $C_{10}H_{16}O_3$, F. 63—64° (TIEMANN Darsteller, C. **95**. II. 445). Monoklin-holoedrisch, 1,0170 : 1 : 1,2597, ac = 66° 43½′. Beobachtet: {110}, {011}, {$\bar{1}$01}. Zwei Präparate, das eine nach WALLACH (LIEBIG's Ann. **291**. 342; C. **96**. II. 246) aus Terpineol bereitet, das zweite aus Pinonsäure durch Umlagerung mit konz. Schwefelsäure gewonnen, erwiesen sich als völlig identisch. Prismen nach der Vertikalaxe ohne Spaltbarkeit. (Z. Krystall. **32**. 250—57. Berlin.) HAZARD.

A. Béhal, *Über die gemischten Anhydride der acyklischen und cyklischen Säuren.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 71—82. 5/2. — C. **1900**. I. 505.) HESSE.

G. Massol, *Über den acidimetrischen Wert der substituierten Malonsäuren, verglichen mit demjenigen der entsprechenden normalen zweibasischen Säuren.* Die in den Jahren 1893 bis 1899 vom Vf. in den C. r. d. l'Acad. des sciences und im Bull. Soc. Chim. Paris veröffentlichten Arbeiten (vergl. C. **93**. bis **99**.) über die Neutralisationswärme der zweibasischen SS. haben folgende Resultate ergeben. Bezeichnet man mit Q die in grofsen Calorien ausgedrückten Wärmemengen, welche sich bei der Neutralisation der SS. der Gleichung:

$$C_nH_{2n-2}O_4 \text{ (fest)} + 2KOH \text{ (fest)} = C_nH_{2n-4}O_4K_2 + 2H_2O \text{ (fest)} \cdots\cdots + Q$$

entsprechend entwickelt, so ergeben sich für Q folgende Werte:

Normale Säuren:		Nicht normale Säuren:	
C_3: Malonsäure	+48,57 Cal.	—	
C_4: Bernsteinsäure . . .	+46,40 „	Methylmalonsäure	+49,08 Cal.
C_5: Glutarsäure	+44,23 „	Äthylmalonsäure	48,25 „
C_6: Adipinsäure	+45,75 „	n-Propylmalonsäure . . .	46,34 „
C_7: Pimelinsäure	—	n-Butylmalonsäure . . .	46,80 „
C_8: Suberinsäure	+44,76 „	Isoamylmalonsäure . . .	46,49 „
C_9: Azelainsäure	—	—	
C_{10}: Sebacinsäure	+43,99 „	—	

Aus diesen Resultaten zieht der Vf. folgende Schlufsfolgerungen: 1. Bei den normalen SS. der Oxalsäurereihe bewirkt die Erhöhung des Mol.-Gew. zuerst eine Verminderung der Acidität, welche ca. 2 Cal., später 1 Cal. für jede CH_2-Gruppe beträgt. Von der S. mit C_6 an vermindert sich die entwickelte Wärmemenge wenig, geht auf ein Minimum, welches dann erreicht wird, wenn die beiden COOH-Gruppen so weit entfernt stehen, dafs sie nicht mehr aufeinander einwirken können. Dieses Minimum mufs gleich dem acidimetrischen Wert von 2 Mol. einer einbasischen Fettsäure sein [für Essigsäure: 2 × 21,9 = 43,8]. Das Minimum ist bei der Sebacinsäure erreicht. — 2. Bei der homologen Reihe der monosubstituierten Malonsäuren ist die Erscheinung dieselbe. Die entwickelte Wärmemenge wächst erst mit dem Mol.-Gew. und bleibt dann konstant. Hier ist das erreichte Minimum gröfser, als der durch 2 Mol. Essigsäure entwickelten Wärmemenge entspricht. Es entspricht ungefähr der Bernsteinsäure. — 3. Vergleicht man die einzelnen Glieder beider Reihen, welche dieselbe Anzahl von C-Atomen haben, mit einander, so ergiebt sich, dafs die nicht normale S. stets mehr Wärme entwickelt, als die normale Säure.

Aus diesen Schlufsresultaten der Unterss. des Vf.'s ergiebt sich die Bestätigung des im Anfange der Unters. ausgesprochenen Satzes, dafs der acidimetrische Wert der zweibasischen SS. normaler Funktion mehr von der Molekularstruktur und der Entfernung der beiden COOH-Gruppen, als von dem Mol.-Gew. abhängig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 338—40. [5/2.*].) HESSE.

J. Frank Bottomley und **W. H. Perkin jun.**, *Über die Kondensation von Formaldehyd mit Malonsäureester und die Synthese der Pentamethylentricarbonsäure.* In einer früheren Arbeit (HAWORTH und PERKIN, J. Chem. Soc. London **73**. 330; C. **98**. I. 829) wurde gezeigt, dafs durch Kondensation von Formaldehyd mit Malonsäureester direkt oder indirekt folgende Substanzen entstehen: Methylenmalonsäureester und zwei Polymere, die als p- und m-Verbb. bezeichnet wurden, Propantetracarbonsäureester und Tetramethylentetracarbonsäureester. Die Vff. finden nun, dafs unter bestimmten Bedingungen *Pentanhexacarbonsäureester*, $(COOC_2H_5)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(COOC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, entsteht, wenn 3 Mol. Malonester mit 2 Mol. Formaldehyd kondensiert werden, F. 53—55°. Beim Erwärmen mit Baryt wird derselbe zers. unter B. von Propantetracarbonsäure, $(COOH)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$, die beim Erhitzen auf 240° Glutarsäure liefert. *Pentantricarbonsäure*, $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(COOH)CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht, wenn man den Ester der Hexacarbonsäure mit verd. Salzsäure hydrolysiert und die entstehende Säure auf 200° erhitzt. Erhitzt man Pentanhexacarbonsäureester mit Natriumäthylat und Methylenjodid, so entsteht der schon erwähnte p-Methylenmalonsäureester. *Pentamethylenhexacarbonsäureester*, $\begin{array}{c} CH_2 — C(COOC_2H_5)_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \cdot \overset{|}{C} \cdot CH_2 \cdot \overset{|}{C}(COOC_2H_5)_2 \end{array}$, erhält man, wenn man die Dinatriumverb. des Pentanhexacarbonsäureesters mit Brom behandelt. Derselbe liefert bei der Verseifung *Pentamethylenhexacarbonsäure* (F. 212°). Durch Kohlensäureabspaltung entstehen aus dieser Säure beide Modifikationen der *Pentamethylentricarbonsäure*, $\begin{array}{c} CH_2 ——— CH \cdot COOH \\ COOH \cdot \overset{|}{C}H_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{|}{C}H \cdot COOH \end{array}$. Die *Cis-Säure* hat den F. 146—148°, die *Trans-Säure* 127—130°. Die Cis-Säure liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid *Anhydro-cis-pentamethylentricarbonsäure*, $\begin{array}{c} CH_2 ——— CH \cdot CO \\ COOH \cdot \overset{|}{C}H \cdot CH_2 \cdot \overset{|}{C}H \cdot CO \end{array}\!\!>O$, F. 215—217°. Bildet mit W. die Cis-Säure zurück. Schliefslich werden Verss. beschrieben über die Dest. der p- und m-Polymeren des Methylenmalonsäureesters und über die Hydrolyse dieser Verbb. u. des einfachen Methylenmalonsäureesters. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 16 bis 17. 6/2.) POSNER.

L. J. Simon, *Über die Isobrenzschleimsäure.* Erhitzt man schnell auf freiem Feuer in einem Kolben von 5 l Inhalt ein Gemenge von 350 g Schleimsäure mit 550 g fein gepulvertem Kaliumdisulfat, so erhält man 175 g eines wss. Destillates, welches zwischen 100 und 160° siedet. Destilliert man im Vakuum $^2/_5$ der Fl. ab und kühlt den Rückstand ab, so krystallisiert derselbe. Durch wiederholtes Behandeln der abgeprefsten Mutterlaugen lassen sich ca. 10°/₀ der angewandten S. an *Isobrenzschleimsäure*, $C_5H_4O_3$, welche frei von Brenzschleimsäure ist, erhalten. Die Isobrenzschleimsäure krystallisiert aus W. mit 2 Mol. H_2O, und schm. dieses Hydrat bei 80—85°. Aus Chlf. und Bzl. wird sie im wasserfreien Zustande gewonnen, F. 90 bis 95°. Die Isobrenzschleimsäure ist ll. in k. W., A. und Ä., wl. in CS_2, giebt mit Eisenchlorid in verd. Lsg. eine intensive grünblaue Färbung, welche noch bei einer Verdünnung $^1/_{10000}$ sichtbar ist u. bei Zusatz einer S. verschwindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 255—57. [29/1.*].) HESSE.

* **Robert Behrend** und **Hermann Schreiber**, *Über Bromaminocrotonsäureester.* Läfst man in äther. Lsg. *Acetbromamid* auf *β-Aminocrotonsäureester* einwirken, so scheidet sich Acetamid ab, und es entsteht *β-Bromaminocrotonsäureester*:

$$CH_3 \cdot C(NH_2) : CH \cdot CO_2C_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot NHBr =$$
$$CH_3 \cdot C(NH \cdot Br) : CH \cdot CO_2C_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot NH_2.$$

Dieser Ester, welcher auch durch Einw. von Na-Hypobromit auf β-Aminocroton-

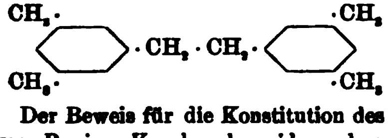
säureester in guter Ausbeute erhalten wird, krystallisiert aus PAe. in zwei Formen: derben Prismen u. sehr feinen Nädelchen; beide schm., für sich erhitzt, bei 72—74°, während sich ein Gemisch derselben bei ca. 50° verflüssigt; unter PAe. dem Sonnenlicht ausgesetzt, gehen die Nadeln sehr schnell und vollständig in die Prismen über. Aus angesäuerter KJ-Lsg. scheidet der Ester Jod ab; mit verd. Schwefelsäure übergossen, liefert er Ammoniak und *α-Bromacetessigester*, welcher durch Überführung mittels Thioharnstoff in den Methylaminothiazolcarbonsäureester vom F. 175° identifiziert wurde. Die Wirkung der S. ist, analog den Beobachtungen von CHATTAWAY u. ORTON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3573; C. **1900**. I. 288) bei anderen bromierten Aminen, so zu deuten, dafs zunächst durch Umlagerung:

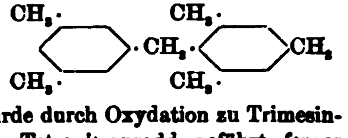
$$CH_3\cdot C(NH\cdot Br):CH\cdot CO_2C_2H_5 \longrightarrow CH_3\cdot C(NH_2):CBr\cdot CO_2C_2H_5$$

β-Amino-*α*-bromcarbonsäureester entsteht, aus welchem dann, unter Ersatz von NH_2 durch OH, der *α*-Bromacetessigester, $CH_3\cdot C(OH):CBr\cdot CO_2C_2H_5$, bezw. $CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO_2C_2H_5$, hervorgeht. — Durch Einw. von Acetchloramid oder Na-Hypochlorit auf den *β*-Aminocrotonsäureester wurde der bei 53° schm. *β-Chloraminocrotonsäureester*, $CH_3\cdot C(NH\cdot Cl):CH\cdot COOC_2H_5$, gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 265 bis 266. 12/2. [19/1.] Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch. Hannover.) STELZNER.

William Jackson Pope und **Stanley John Peachey**, *Die Raumkonfiguration der Derivate des vierwertigen Schwefels. Methyläthylthetin-d-camphersulfonat und d-α-bromcamphersulfonat.* Behandelt man Methyläthylthetinbromid in wss. Lösung mit der entsprechenden Menge Silber-d-camphersulfonat, filtriert und verdampft unter vermindertem Druck, so hinterbleibt *Methyläthylthetin-d-camphersulfonat*, $\frac{C_2H_5}{C_{10}H_{15}OSO_2}>S<\frac{CH\cdot COOH}{CH_3}$. Krystallisiert man dasselbe bei niedriger Temperatur aus stark mit Ä. versetztem A. um, so erhält man farblose, mkr. Prismen vom F. 115—117°. Dasselbe ist sll. in W., A. u. Aceton. Ähnlich entsteht *Methyläthylthetin-d-bromcamphersulfonat*, $\frac{C_2H_5}{C_{10}H_{14}BrOSO_2}>S<\frac{CH_2\cdot COOH}{CH_3}$, wl. in k. Aceton. Weifse Nadeln vom F. 166—168°. Das molekulare Drehungsvermögen dieser Salze in verdünnter wss. Lsg. ist das der optisch aktiven Säureionen, so dafs die basische Thetingruppe keine optische Aktivität besitzt. Eine Spaltung des asymmetrischen Thetins in optisch aktive Komponenten gelang nicht. Dafs die Salze partiell racemisch sind, ist sehr unwahrscheinlich. Hieraus folgt, dafs, wenn der Schwefel wirklich als vierwertiges Element in diesen Salzen vorhanden ist, die vier direkt an den Schwefel gebundenen Atome in derselben Ebene mit demselben liegen, und dafs vierwertiger Schwefel nicht zu enantiomorphen Konfigurationen führen kann. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 12—13. 6/2.) POSNER.

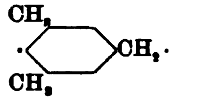
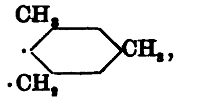
M. Weiler, *Zur Aufklärung der Wurtz-Fittig'schen Synthese. 4. Mitteilung. Brommesitylen und Natrium*; *Mesitylbromid u. Natrium.* (3. Mitteilung Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1056; C. **99**. I. 1195.) Durch Einw. von Natrium auf Brommesitylen in Mesitylenlsg. entsteht nicht „*Dimesityl*" (s. JANNASCH und WEILER Ber. Dtsch. chem Ges. **27**. 2523; C. **94**. II. 777), sondern als Hauptprod. *s-Tetramethyldibenzyl* (I.), Blätter, F. 78°, daneben *Pentamethyldiphenylmethan* (II.), flache Nadeln, F. 68°, ferner ein krystallinisches Gemisch dieser beiden u. ein *gelbes, violett fluoreszierendes Öl.*

I. 

II. 

Der Beweis für die Konstitution des ersteren wurde durch Oxydation zu Trimesinsäure, B. eines Kernhexabromids und zweier isomerer Tetranitroprodd. geführt, ferner

durch die Synthese aus *s-Dimethylbenzaldehyd* ⟶ *s-Tetramethylbenzoïn*, das mit HJ und Phosphor den KW-stoff lieferte. Das zweite Prod. liefs sich durch $KMnO_4$ zu Benzophenonpentacarbonsäure oxydieren und auch synthetisch gewinnen: Mesitoylchlorid und Mesitylen bilden durch $AlCl_3$ *Mesitoylmesitylen*, dies wird zwar durch HJ u. Phosphor hauptsächlich gespalten zu Mesitylensäure u. Mesitylen, aber durch Zinkstaub u. wss.-alkoh. Kali zu *Pentamethylbenzhydrol* reduziert, das dann mit HJ und P den KW-stoff liefert. Das gelbe Öl wird oxydiert zu wenig Benzophenonpentacarbonsäure und einer *unschmelzbaren Säure*, isoliert durch ihr wl. Baryumsalz; verflüchtigt sich bei 350°; Methylester, zackige Blättchen, F. 202—204° (*Diphenylhexacarbonsäure?*) — Krystallisiertes *Mesitylbromid* setzt sich in Mesitylen und in Bzl. mit Natrium ziemlich leicht um und liefert in guter Ausbeute ein Gemisch derselben Prodd. wie Brommesitylen. Vf. erklärt dies Resultat nach dem Vorgang von NEF. (LIEBIG's Ann. **298**. 272; **309**. 167; C. **98**. I. 189; **99**. II. 958) durch B. der Reste:

 und 

Zusammenlagerung von je zwei mit einer Valenz und Absättigung durch den aus der Rk. 2HBr + 2Na entstehenden Wasserstoff. Die regelmäfsig auftretenden gefärbten, metallorganischen Zwischenprodd. sind allerdings damit noch nicht erklärt.

Experimentelles. Reines *Brommesitylen*, in der Kälte unter Zusatz von Jod gewonnen, reagiert nicht mit $AgNO_3$, liefert bei der Rk. mit Na-Draht in Mesitylen sehr beständige blaue Zwischenprodd., die durch längeres Kochen zerlegt werden zu einem KW-stoffgemisch, aus dem durch Dest. u. Krystallisation aus A., die oben erwähnten Prodd. neben viel regeneriertem Mesitylen gewonnen wurden. Reines *Mesitylbromid* (durch Bromieren von h. Mesitylen, aber durchaus nicht quantitativ gewonnen, vgl. dagegen WISPEK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1577) bildet mit Natrium ein himmelblaues Zwischenprod., das durch längeres Sieden zerlegt wird; Mesitylen wird wenig regeneriert; die Ausbeute an krystallisierenden KW-stoffen ist gut. — *s-Tetramethyldibenzyl*, $C_{18}H_{22}$; F. 77—78°; Kp_{763}. 332—332,5°. — *Pentamethyldiphenylmethan*, $C_{18}H_{22}$; F. 67—68°; Kp_{763}. 328,5—329°. In A. und Eg. etwas leichter l. als das Isomere; in anderen Mitteln sll.

Synthese des s-Tetramethyldibenzyls. *s-Dimethylbenzaldehyd* (aus Mesitylbromid durch Kochen mit Bleinitrat) kondensiert sich durch KCN in sd. wss. A. zu *s-Tetramethylbenzoïn*, $C_{18}H_{20}O_2$. Schwach gelbe Tafeln aus A. F. 93—94°. In W. unl., in Lg. ll., in anderen Mitteln sll. Reduziert k. FEHLING'sche Lsg.; giebt mit konz. Kalilauge schmutzigrote Färbung, die beim Erwärmen verschwindet (die Lauge scheidet beim Erkalten Nadeln F. 138° ab). Konz. Schwefelsäure zers. Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhält man bei 180° *s-Tetramethyldibenzyl* neben einem mit Wasserdampf nicht flüchtigen krystallinischen Prod. vom F. 72—75°.

Pentamethyldiphenylmethan wird in Ggw. von Jod in der Kälte bromiert zu *Tetrabrompentamethyldiphenylmethan*, $C_{18}H_{18}Br_4$; farblose, durch Rhomben begrenzte Tafeln oder dicke Nadeln aus Bzl. F. 230—232°. In h. Bzl. ll., in Amylalkohol l., in Ä. u. A. fast garnicht. Aus sd. Amylalkohol scheiden sich zuerst feine Nadeln aus, die sich dann in die Tafeln umwandeln. Reagiert nicht mit sd. alkoh. Natron. — Pentamethyldiphenylmethan wird durch Chromsäure und Eg. fast ganz verbrannt, in geringer Menge wurden gelbe Nadeln, F. 229—232°, gewonnen (*1,3,5,7-Tetramethylanthrachinon?*); in sd. W. entsteht durch Permanganat eine *Säure* $C_{18}H_{10}O_{11}$ (*Benzophenonpentacarbonsäure?*), kleine Prismen aus W., sintert bei 350—355° ohne F.; in W. wl.; die ammoniakalische Lsg. giebt mit $BaCl_2$ keinen Nd. — *Benzophenonpentacarbonsäurepentamethylester*, $C_{23}H_{20}O_{11}$. B. durch PCl_5 und Holzgeist; farblose,

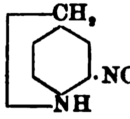
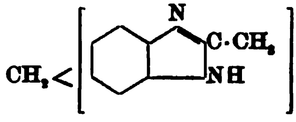
konzentrisch gruppierte Nadeln, hält Methylalkohol fest und zeigt erst nach dem Trocknen bei 100° den F. 146—147°; aus Bzl.-Lg. derbe Tafeln. — Aus Pentamethyldiphenylmethan entsteht durch Chromylchlorid in Schwefelkohlenstoff neben geringen Mengen eines öligen *Chlorids*, $C_{18}H_{21}Cl$ u. Aldehyden hauptsächlich *Mesitoylmesitylen*.

Pentametylbenzhydrol, $C_{18}H_{22}O = (CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2$. B. quantitativ aus Mesitoylmesitylen durch Zinkstaub und wss.-alkoh. Kali. Dicke Prismen aus A. oder Lg. F. 98—99°. In A. u. Lg. ll. in den anderen organischen Mitteln sll. Konz. Schwefelsäure löst rot. Wird durch Benzoylchlorid u. Natronlauge und durch Phenylisocyanat in der Kälte nicht verändert. Durch sd. Acetanhydrid erhält man *Pentamethylbenzhydrylacetat*, $C_{20}H_{24}O_2$. Farblose, rechteckige, längliche Blättchen. F. 111,5—112°. In k. A. mäfsig l., in den übrigen Mitteln auch in der Kälte sll. Durch Jodwasserstoff u. Phosphor entsteht aus dem Benzhydrol beim Kochen *Pentamethyldiphenylmethan*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 334—45. 12/2. [15/1.] Rostock. Chem. Inst. der Universität.) RASSOW.

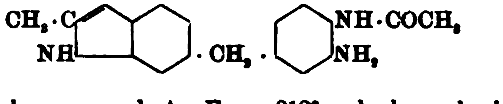
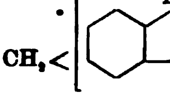
Jacob Meyer u. **Martin Rohmer**, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf o-Nitranilin*. Das zuerst von PULVERMACHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2764; **26**. 955; C. **92**. II. 742; **93**. I. 931) dargestellte Methylendi-o-nitranilin, $CH_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, wird von konz. Salzsäure in der Kälte in ein kompliziertes Gemisch amorpher Substanzen, in der Hitze dagegen im wesentlichen in p,p'-Diamino-m,m'-dinitrodiphenylmethan, $CH_2[C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2]_2$ umgewandelt. Letztere Rk. verläuft in zwei Phasen; zunächst tritt Spaltung in o-Nitranilin und eine Verb. $C_7H_6N_2O_2$ ein, die in Form ihrer HCl-Verb. ausfällt u. sich weiterhin mit o-Nitranilin wieder vereinigt, jedoch jetzt unter B. des Diaminodinitrodiphenylmethans. Die Verb. $C_7H_6N_2O_2$ wird von Sn + HCl zum 1,3,4-Toluylendiamin reduziert und entsteht auch direkt aus Formaldehyd u. o-Nitranilin in konz. Salzsäure; sie ist mithin als m-Nitroanhydro-p-aminobenzylalkohol (I.) aufzufassen, während ihre HCl-Verb. das Chlorhydrat des m-Nitro-p-aminobenzylchlorids, $Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2 \cdot HCl$, sein dürfte. Das amorphe u. unl. Anhydrid des m-Nitro-p-aminobenzylalkohols scheint, wie auch der Anhydro-p-aminobenzylalkohol selbst (KALLE & Co., DRP. 95184; C. **98**. I. 541) hoch polymerisiert zu sein. — Das Diaminodinitrodiphenylmethan lieferte nach dem Diazotieren u. Verkochen mit A. das m,m'-Dinitrodiphenylmethan, $CH_2(C_6H_4 \cdot NO_2)_2$; es mufs identisch sein mit der Verb., welche GRAM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 303; Inaug.-Diss. Jena, **1892**; C. **92**. I. 439) durch Nitrieren des Diacetyl-di-p-diaminodiphenylmethans gewonnen, jedoch mit etwas abweichenden Eigenschaften beschrieben hat. — Das durch Reduktion der Dinitrodiaminoverb. erhaltene Tetraaminodiphenylmethan, $CH_2[C_6H_3(NH_2)_2]_2$, liefert beim Kochen mit Eg. ein Diimidazol, $CH_2 \cdot (C_6H_3 \mathord{<}{}^{N}_{NH}\mathord{>} C \cdot CH_3)_2$, welches dadurch charakterisiert ist, dafs es 1 Mol. H_2O mehr als der angegebenen Formel entspricht, enthält und dieses äufserst schwer abgiebt, doch kann hier nicht eine Verb. der Formel III vorliegen, weil eine Acetylgruppe nicht nachweisbar war u. salpetrige S., sowie m-Nitrobenzaldehyd ohne Einw. blieben.

Experimentelles. Bei der Darst. des *Anhydro-m-nitro-p-aminobenzylalkohols* (I.) kann man zunächst *Methylen-di-o-nitranilin*, $CH_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, aus o-Nitranilin und Formaldehyd in verd. A. bereiten und dann mit 10 Tln. konz. Salzs. bei 40° umsetzen oder direkt das Nitranilin u. den Aldehyd durch konz. Salzsäure vereinigen. Das sich ausscheidende, dunkelgelbe, krystallinische Chlorhydrat wird dann mit W. digeriert und durch Auskochen mit Eg. gereinigt. Aus viel Nitrobenzol, Anilin, Pyridin oder dergl. scheidet sich der Anhydro-m-nitro-p-aminobenzylalkohol in rotbraunen Kügelchen ab, die, rasch erhitzt, bei 265—270° unter Zers. schm.; unl. in den meisten organischen Solvenzien u. verdd. SS.; aus der Lsg. in konz. Schwefelsäure fällt W. ein ebenfalls amorphes, gelbes Prod. aus, welches der *m-Nitro-*

p-aminobenzylalkohol, $(NO_2)(NH_2)C_6H_3\cdot CH_2\cdot OH$, zu sein scheint, sich jedoch leicht wieder anhydrisiert. — Die Reduktion mit Sn und konz. Salzsäure gab eine gelbe Lsg., aus welcher sich eine amorphe, in verd. HCl l. Base, vielleicht der Formel $NH_2\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{CH_2}>$, isolieren ließ; bei längerer Einw. der Reduktionsmischung lieferte sie dann das *m-Toluylendiamin*, $CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)_2^{2,4}$, vom F. 88,5°. — Zur Darst. des *m,m'-Dinitro-p,p'-diaminodiphenylmethans*, $CH_2[C_6H_3(NO_2)^3\cdot(NH_2)^4]_2$, digeriert man das Methylendi-o-nitranilin bei 30—40° mit rauch. Salzsäure, bis sich eine dunkelgelbe krystallinische M. abgeschieden hat, u. erwärmt dann unter Einleiten von HCl auf dem Wasserbad, bis eine klare Lsg. entstanden ist, aus welcher weiterhin gelbrote Nadeln ausfallen. Diese verlieren unter der Einw. von h. W. ihre S.; aus viel Eg. scheidet sich schließlich die freie Base in roten, zugespitzten, seitlich abgerundeten Nadeln aus; F. 228—230°; unl. in W., A., Ä., Bzl., $CHCl_3$; zwl. in h. Eg., Aceton, leichter in h. Nitrobenzol; sll. in h. Phenol u. A. — Die Angaben von Gram, daß die Verb. bei 224° schm. und in 20%ig. Salzsäure l. sei, treffen nicht zu. — Die Entamidierung der in schwefelsaurer Lsg. diazotierten Base mittels A. führte zum *m,m'-Dinitrodiphenylmethan*, $CH_2(C_6H_4\cdot NO_2)_2$, vom F. 171—173° (Gattermann, Rüdt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2295; C. **94**. II. 744), das bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. das m,m'-Dinitrobenzophenon vom F. 152° lieferte. — p,p'-Diacetyldiamino-m,m'-dinitrodiphenylmethan, $C_{17}H_{16}O_6N_4$. Gelbe Krystalle aus Eg.; F. 259—260°. — *m,m',p,p'-Tetraaminodiphenylmethan*, $CH_2[C_6H_3(NH_2)_2^{3,4}]_2$, wurde aus der Dinitrodiaminobase durch Sn u. konz. HCl erhalten; glitzernde, rhombische Blättchen aus W., die sich an der Luft schwach bräunen; F. 137—138°; unl. in Ä., Aceton; wl. in Bzl., Toluol, abs. A.; sll. in h. W.; $FeCl_3$ färbt die salzs. Lsg. dunkelrot. — Die Salze sind in W. äußerst ll. — Das von Gram beschriebene, in W. unl. Pt-Salz konnten die Vff. nicht erhalten. — Durch ³/₄-stündiges Kochen mit Eg. ging die Tetraaminobase in eine Verb. der Zus. $C_{17}H_{18}ON_4$ über, die, wie in der Einleitung erwähnt, das *Methylen-di-μ-methylbenzimidazol* (II.) + 1 Mol. H_2O repräsentiert u.

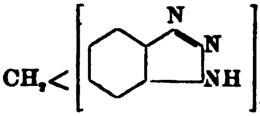
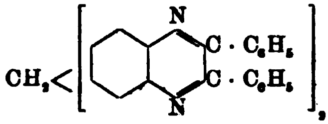
I.  II. 

nicht etwa einem Körper der Konstitution III. Nadeln aus verd. A., die bei 185° unter beginnender Wasserabgabe schm. oder erweichen, bei höherer Temp. wieder erstarren und sich bei 285° in eine rotbraune Fl. verwandeln; fast unl. in W., Bzl., Ä., Aceton; sll. in A., verdd. SS. — Das Pt-Salz, $C_{17}H_{18}ON_4\cdot H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln aus h. verd. Salz., leitet sich ebenfalls von der H_2O-haltigen Verb. ab, das Nitrat, $C_{17}H_{16}N_4\cdot 2HNO_3$, Nädelchen aus verd. Salpetersäure vom Zersetzungspunkt 220°, dagegen von der wasserfreien. — Durch 2¹/₂-stündiges Kochen mit konz. Ameisensäure geht die Tetraamidobase in das *Methylendibenzimidazol* (IV.) über; ovale

III.  IV. 

Blättchen aus verd. A.; F. ca. 212°; sehr hygroskopisch; l. in SS. u. Alkalien; swl. in W.; unl. in organischen Solvenzien, mit Ausnahme von A. — Das Pt-Salz, $C_{15}H_{14}ON_4\cdot H_2PtCl_6$, leitet sich auch hier von einer Verb. mit 1 Mol. H_2O ab, das Nitrat, $C_{15}H_{12}N_4\cdot 2HNO_3$, Nadeln aus verd. Salpetersäure, die sich bei 230° zers., dagegen von dem normalen Imidazol. — *Methylen-di-μ-äthylimidazol*, $C_{19}H_{20}N_4$, aus dem Tetraaminodiphenylmethan und Propionsäure bereitet; dicke Prismen aus verd.

A.; F. 263—264°; ll. in A., verdd. SS.; kl. in h. starker Natronlauge; unl. in W., Aceton, Ä., Bzl. — Nitrat. Nadeln aus W., die sich bei 212° zers. — Pt-Salz. Hellgelbe, prismatische, in W. unl. Krystalle. — Bei der Einw. von $NaNO_2$ auf die schwefelsaure Lsg. der Tetraaminoverb. entsteht das *Methylendibenzolaximid* (V.); sternförmig gruppierte Nadeln, die bei 150° erweichen und bei 155° zu einer gelben trüben Fl. schm., welche sich bei etwa 230° klärt und dann zers.; schwache Base; l. in NaOH; sll. in A., Essigsäure; unl. in Bzl., Ä., Aceton; wl. in W. — Durch Erwärmen der alkoh. Lsg. der Base mit Benzil wird das *Tetraphenyldichinoxalin des Tetraaminodiphenylmethans* (VI.) gewonnen; kurze, zu garbenförmigen Büscheln ver-

V.  VI. 

einigte Nadeln aus alkoh. $CHCl_3$ oder Phenol; F. 245—247°; unl. in W., Bzl., Aceton; fast unl. in A.; wl. in h. Eg.; ll. in h. $CHCl_3$, Phenol; konz. Salz- oder Schwefelsäure färben das Chinoxalin intensiv rot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 250—62. 12/2. [15/1.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Emil Fischer und **Adolf Windaus**, *Über die Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen bei den Homologen des Anilins.* Der reaktionshemmende Einfluſs der o-Substituenten, welcher in der letzten Zeit auf den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie festgestellt worden ist, war bisher bei der Darst. der quaternären Ammoniumbasen aus den Aminen noch nicht näher verfolgt worden. Es lag hier die Beobachtung von PINNOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1401; C. **99**. II. 101) vor, daſs es nicht gelingt, aus primären Basen mit besetzter o-Stellung durch Erhitzen der HCl- oder HBr-Salze mit Methylalkohol quaternäre Ammoniumsalze zu bereiten; ferner hat A. W. v. HOFMANN bereits vor 27 Jahren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**. 704) anläſslich seiner „Synthesen aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molekül“, als es ihm nicht gelang, ein „Cumidin“ (das jetzige Mesidin) in die quaternäre Base umzuwandeln, während dies bei einem Isomeren möglich war, darauf hingewiesen, daſs die Unfähigkeit der tertiären Base, sich mit Jodmethyl zu verbinden, in irgend einer Beziehung zur Anordnung des Materials im Molekül stehen dürfte. — Die Vff. haben nun die *Xylidine*, von welchen alle sechs möglichen Isomeren bekannt sind, methyliert und dabei festgestellt, daſs diese sämtlich leicht in die tertiären Basen übergehen, daſs aber die Umwandlung der letzteren in die quaternären Basen durch die Ggw. von einem o-Substituenten bereits sehr erschwert, von zweien dagegen — selbst bei 150° — fast ganz unmöglich gemacht wird. — Die hier festgestellten Thatsachen finden ihre Ergänzung durch zwei Beobachtungen von P. FRIEDLÄNDER und EFFRONT, welche zeigen, daſs der reaktionshemmende Einfluſs der kohlenstoffreicheren Alkyle noch gröſser ist, als der der Methylgruppe: Ersterer (Monatshefte f. Chemie **19**. 645; C. **98**. I. 610) fand nämlich, daſs das v-m-Xylidin weit schwerer äthylierbar als methylierbar ist, und letzterer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2317) hat angegeben, daſs von den isomeren Butyltoluidinen die Verb. $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^4(C_4H_9)^5$ von Jodmethyl in das quaternäre Ammoniumjodid umgewandelt wird, während die isomere, $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^4(C_4H_9)^3$, selbst bei 150° nur wenig angegriffen wird. Die Ggw. der o-Substituenten CH_3 und C_4H_9 ist also im letzteren Falle schon für die B. der sekundären und tertiären Base ein erhebliches Hindernis.

Die isomeren Xylidine wurden, mit Ausnahme der v-o-Verb., $C_6H_3(NH_2)^1(CH_3)_2^{2,3}$, deren quaternäres Jodid MENTON (LIEBIG's Ann. **263**. 328; C. **91**. II. 467) bereits beschrieben hat, nach dem Verf. von NOELTING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 563; C. **91**. I. 791), d. h. durch Kochen mit Jodmethyl in Sodalsg., methyliert. — *as-m-*

Xylidin, $C_6H_3(NH_2)^1(CH_3)_2^{2,4}$, ergab nach diesem Verf. ganz vorwiegend die tertiäre Base, das *as-m-Dimethylxylidin*, $C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}\cdot N(CH_3)_2$, vom Kp. 203° (F. i. D.). Dieses Amin verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, u. auch bei 100° innerhalb 20 Stdn. nur zu 76,7% der Theorie mit Jodmethyl. — *Trimethyl-as-m-xylylammoniumjodid*, $C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}\cdot N(CH_3)_3J$; derbe Tafeln aus A., F. 186° (korr.) unter Zers.; bei 12° l. in 1 Tl. W. oder 4—5 Tln. absol. A.; schwerer l. in w. Aceton; kl. in Ä., konz. Alkali. — Das zugehörige Chlorid ist hygroskopisch. — Pt-Salz. Rhombenähnliche Täfelchen; zwl. in w. W. — Das *p-Xylidin*, $C_6H_3(NH_2)^1(CH_3)_2^{2,5}$, verhielt sich ganz wie die as-m-Verb., welche ebenfalls eine zur NH_2-Gruppe o-ständige CH_3-Gruppe enthält. — *Trimethyl-p-xylylammoniumjodid*, $C_6H_3(CH_3)_2^{2,5}\cdot N(CH_3)_3\cdot J$. Dünne Prismen aus W. oder A.; zers. sich bei 219—222° (korr.); bei Zimmertemperatur l. in 10 Tln. W. oder 17—18 Tln. absol. A. — Pt-Salz. Kleine, in W. swl. Prismen. — Das *as-o-Xylidin*, $C_6H_3(NH_2)^1(CH_3)_2^{3,4}$, wird von CH_3J — entsprechend dem Freisein beider o-Stellungen neben der NH_2-Gruppe — äußerst leicht in die quaternäre Base übergeführt. — *Trimethyl-as-o-xylylammoniumjodid*, $C_6H_3(CH_3)_2^{3,4}\cdot N(CH_3)_3J$. In k. W. wl. Prismen, die gegen 240° (korr.) in Jodmethyl u. die tertiäre Base zerfallen, welche sich beim Abkühlen partiell wieder vereinigen. — Das *Dimethyl-as-o-xylidin*, $C_6H_3(CH_3)_2^{3,4}\cdot N(CH_3)_2$, wird durch Dest. des quaternären Ammoniumhydroxyds rein erhalten; Öl, Kp. 232° (F. i. D.). — Pt-Salz. Nadeln aus h. W.; das Pt-Salz des quaternären Chlorids krystallisiert dagegen in wl., sechsseitigen Blättchen. — Das *v-m-Xylidin*, $C_6H_3(NH_2)^2(CH_3)_2^{1,3}$, nach dem Verf. von Busch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1008; C. **99**. I. 1110) gereinigt, giebt, nach Noelting methyliert, eine mit etwas sekundärer verunreinigte tertiäre Base, welche man mittels des Nitrosamins entfernen kann; besser ist es jedoch, das Reaktionsprod. mit CH_3J auf 100° zu erhitzen. Die tertiäre Base, das *Dimethyl-v-m-xylidin*, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}\cdot N(CH_3)_2$, sd. bei 195° (F. i. D.); sie zeigt keine Neigung, sich mit CH_3J zu verbinden; das nach sechsstündigem Erhitzen auf 150—160° erzielte Prod. enthielt nur kleine Mengen von Krystallen, die zum weitaus gröſsten Teil aus dem Jodhydrat der tertiären Base bestanden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 345—52. 12/2. [20/1.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Eugen Bamberger u. **Friedr. Brady**, *Über die Einwirkung der Alkalien auf Arylhydroxylamine.* Die Rk. führt zu verschiedenen Prodd., je nachdem man unter Luftabschluſs oder Luftzutritt, in wässeriger oder alkoholischer Lösung arbeitet. — *Phenylhydroxylamin*, $C_6H_5.NH.OH$, besitzt, neben seinen basischen, auch saure Eigenschaften; unter sorgfältiger Absperrung der Luft l. es sich in verd. NaOH völlig klar; ein *Mononatriumsalz*, $C_6H_5\cdot NH\cdot ONa$, scheidet sich als weiſses krystallinisches Pulver ab, wenn man Natrium kurze Zeit auf äther. Phenylhydroxylaminlsgg. einwirken läſst. — Eine Dinatriumverbb. wurde nicht erhalten (aus Nitrobenzol und Na entsteht dagegen ein Körper der Zus. $C_6H_5ONNa_2$; vgl. J. Schmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2911; C. **99**. II. 1110.) — Bei dauernder Einw. luftfreier Natronlauge auf Phenylhydroxylamin bilden sich durch gleichzeitige Oxydation und Reduktion desselben *Azoxybenzol*, $C_6H_5\cdot N_2O\cdot C_6H_5$, und *Anilin*, $C_6H_5\cdot NH_2$, und zwar um so schneller, je mehr Alkali zugegen ist. (Über den Einfluſs der Hydroxylionen bei dieser Rk. vgl. Bamberger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 113; C. **1900**. I. 415.) — Läſst man Luft zu alkal. Phenylhydroxylaminlsgg. treten, so entstehen in sehr kurzer Zeit Azoxybenzol und *Nitrobenzol*, $C_6H_5\cdot NO_2$. — Dieser Prozeſs vollzieht sich so energisch, daſs die alkal. $C_6H_5\cdot NH\cdot OH$-Lsg. für gasanalytische Zwecke Verwendung finden könnte. — Primäre Rk.-Prodd. sind hierbei Nitrosokörper; so konnte z. B. bei der Zers. des p-Tolylhydroxylamins *p-Nitrosotoluol*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NO$, nachgewiesen werden. — Sind beide o-Stellungen zur NH·OH-Gruppe durch Methyle ersetzt, so wird die Einw. der Alkalien wesentlich gehemmt; die Rk. bleibt hier bei der B. der

Nitrosoaryle stehen; aus 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin ging *Nitrosoxylol*, $C_6H_3\cdot(CH_3)_2^{2,6}(NO)^1$, aus 2,4,6-Trimethylphenylhydroxylamin *Nitrosomesitylen*, $C_6H_2\cdot(CH_3)_3^{2,4,6}(NO)^1$, hervor. — Das Phenylhydroxylamin und äthylalkoh. KOH entstand nahezu quatitativ *Azobenzol*, $C_6H_5.N_2.C_6H_5$, bei Verwendung von methylalkoh. KOH wurden neben diesem Spuren von Nitrobenzol, Anilin und sauren Substanzen nachgewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 271—74. 12/2. [15/1.] Analyt.-chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechnikums Zürich.) STELZNER.

Karl Goldschmidt, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Säureanilide. Formanilid* löst sich in *Formaldehydlösung* (40 %ig) unter starker Abkühlung; aus der bräunlichen Lsg. fällt mit W. ein zersetzliches Öl, das bei der Dest. Anilin liefert und mit Natronlauge ein zersetzliches Natronsalz giebt. Läfst man die Lsg. von Formanilid in Formaldehyd in Ggw. von Salzsäure oder Schwefelsäure 24 Stdn. stehen, so scheidet Natronlauge eine amorphe weifse Base aus: *Anhydro-p-formamidobenzylalkohol*, $(C_8H_7NO)_x = \left(C_6H_4<{CH_2 \atop |NCHO}\right)_2$; in Chlf. ll., in anderen Mittel unl. Liefert Salze und eine Verb. mit Benzoylchlorid. — *Formyl-o-anisidin* reagiert analog. Wird fortgesetzt. (Chem.-Ztg. **24**. 97. 7/2.) RASSOW.

J. H. Ransom, *Über o-Oxyphenylurethan u. o-Aminophenyläthylcarbonat.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 199—205. — C. **1900**. I. 413.) STELZNER.

Georgesco, *Schwefligsäureäther der aromatischen Reihe.* I. Dieselben lassen sich leicht erhalten durch Einw. von Phenylsulfonchlorid, $C_6H_5SO_2Cl$, auf Phenole in schwach alkal. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. *Phenylsulfonsäure-o-kresoläther*, $CH_3—C_6H_4O—SO_2—C_6H_5$. F. 39—40°. *Phenylsulfonsäure-o-xylenoläther.* F. 72 bis 80°. *Phenylsulfonsäure-p-xylenoläther.* F. 51—52°. *Phenylsulfonsäurecarvakroläther.* Ölig, zers. sich, ohne zu destillieren. *Phenylsulfonsäureguajakoläther.* F. 51—52°. *Phenylsulfonsäurekreosoläther*, $C_6H_5SO_2—O—C_6H_3(OCH_3)(CH_3)$. Dunkelgelbes Öl. *Phenylsulfonsäureeugenoläther.* Hellgelbes Öl. *Phenylsulfonsäurevanillinäther.* F. 68 bis 69°. *Phenylsulfonsäuresalicylsäuremethyläther*, $C_6H_5SO_2—O—C_6H_4\cdot COOCH_3$. F. 41—42°. *Phenolphtaleïndiphenylsulfonsäureäther*:

$$(C_6H_5SO_2-OC_6H_5)_2\cdot \overline{C-C_6H_4\cdot CO-O}.$$

F. 112—113°. *Phenylsulfonsäuresaloläther*, $C_6H_5SO_2—OC_6H_4\cdot COOC_6H_5$. F. 80 bis 82°. *Phenylsulfonsäuresalicylaldehydäther*, $C_6H_5SO_2—OC_6H_4\cdot COH$. F. 55°. Alle diese Äther werden, soweit sie nicht als Öle bezeichnet sind, nach dem Waschen mit verd. Alkalien aus A. in schönen Krystallen erhalten. Sie sind sehr beständig. Kochen mit K_2CO_3-Lsg. zers. sie nicht, wohl aber Kochen mit alkoh. Kali. Sie sind unl. in W. und Alkalien, in organischen Lösungsmitteln sind sie löslich.

II. Einwirkung des Phenylsulfonchlorids auf die Nitrophenole. Phenylsulfonchlorid reagiert mit Mononitrophenol in schwach alkal. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur ebenso leicht, wie mit Phenol, die Dinitrophenole reagieren schon schwieriger, Trinitrophenole und Trinitroresorcin reagieren gar nicht mehr. *Phenylsulfonsäure-o-nitrophenoläther*, schöne Krystalle (aus A.). F. 75°. *Phenylsulfonsäure-m-nitrophenoläther.* F. 72—73°. *Phenylsulfonsäure-p-nitrophenoläther.* F. 79—85°. *Phenylsulfonsäuredinitrophenoläther.* F. 118°. Die Ausbeute ist gering. *Phenylsulfonsäuredinitroresorcinäther*, $(NO_2)_2\cdot C_6H_2(OSO_2C_6H_5)_2$. F. 146°. *Phenylsulfonsäurenitronaphtoläther.* Grofse, gelbe Krystalle. F. 117°.

III. Einwirkung des Phenylsulfonchlorids auf die Phenolsäuren. *Phenylsulfonsäuresalicylsäureäther*, $C_6H_5SO_2—OC_6H_4—COOH$. F. 128—130°. *Gallussäuretriphenylsulfonsäureäther*, $HOOC—C_6H_2(OSO_2C_6H_5)_3$. Sehr schnelle Rk. durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigsäure in Krystallen, F. 200—208°, erhalten.

IV. Einwirkung von Phenylsulfonchlorid auf Amidophenole. Mit *p-Amidophenol* wurden zwei Produkte erhalten: $C_6H_5SO_2O—C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2C_6H_5$, F. 150—152°, und $C_6H_5SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4OH$, F. 125—126°. Mit o-Amidophenol wurde nur das disubstituierte Prod., rötliche Krystalle, F. 81—83°, erhalten. Bei Einw. von *Diamidophenol* werden zwei Körper erhalten, ein in Alkalien unl., F. 191°, und ein darin löslicher, F. 142—147°, denen die Formeln I. u. II. zuzukommen scheinen,

I. $C_6H_3\begin{cases} N(SO_2C_6H_5)_2 \\ NHSO_2C_6H_5 \\ OSO_2C_6H_5 \end{cases}$ II. $C_6H_3\begin{cases} N(SO_2C_6H_5)_2 \\ NHSO_2C_6H_5 \\ OH \end{cases}$

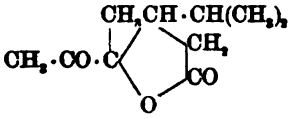
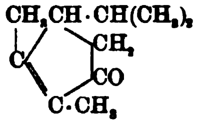
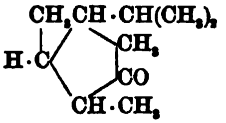
Bei Einw. von Phenylsulfonchlorid auf β-Amidonaphtol wird der Körper $NH_2 \cdot C_{10}H_6OSO_2C_6H_5$ erhalten, F. 118—119°. (Buletinul Societăţii de Scinţe 8. 668—81.) Mühlert.

M. O. Forster, *Nitrocamphan.* Die Verb. $C_{10}H_{16}O_2NBr$, die durch Einw. von Kaliumhypobromit auf Campheroxim entsteht (J. Chem. Soc. London 75. 1141; C. 99. II. 1119), ist ein *Bromnitrocamphan*, $C_8H_{14}<{CH_2 \atop CBrNO_2}$, obgleich es Liebermann's Nitrosork. giebt. *Nitrocamphan*, $C_8H_{14}<{CH_2 \atop CH \cdot NO_2}$, durch Reduktion von Bromnitrocamphan mit alkoh. Kalilauge dargestellt, schm. bei 147—148° u. hat das spezifische Rotationsvermögen $[\alpha]_D = +4{,}5°$ in A. Es giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaktion und ist gegen alkoholisches Eisenchlorid indifferent. *Pseudonitrocamphan*, $C_8H_{14}<{CH_2 \atop C:N(OH)O}$, entsteht beim Ansäuern einer Lsg. von Nitrocamphan in Kalilauge, F. 74°, $[\alpha]_D =$ ca. $-95°$. Es giebt mit Eisenchlorid tiefe Rotfärbung. Es bildet ein Kaliumsalz, Benzoylderivat und Pseudonitrol. — *Chlornitrocamphan*, $C_8H_{14}<{CH \atop CCl \cdot NO_2}$, entsteht, wenn Natriumhypochlorit auf Campheroxim einwirkt oder Chlorwasser zu einer Lsg. von Nitrocamphan in Alkali hinzugefügt wird. F. 217°, $[\alpha]_D = -53{,}1°$ in A. Giebt die Nitrosork. *Jodnitrocamphan*, $C_8H_{14}<{CH_2 \atop CJ \cdot NO_2}$, fällt aus Lsgg. von Nitrocamphan in Kalilauge durch Jodjodkaliumlsg. F. 179°, $[\alpha]_D = -10{,}8°$ in A. Giebt die Nitrosork. *Hydroxylaminocamphan (Bornylhydroxylamin)*, $C_8H_{14}<{CH_2 \atop CH \cdot NHOH}$, entsteht bei der Reduktion von Nitrocamphan mit Aluminiumamalgam. Längliche Platten aus PAe., F. 154°, l. in h. W. Die k. Lsg. reduziert Eisenchlorid, ammoniakalische Silbernitratlsg. u. Fehling'sche Lsg. (Proceedings Chem. Soc. 16. 13—14. 6/2) Posner.

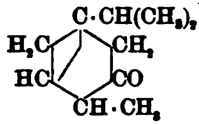
Haarmann und **Reimer**, *Über die Kondensation von Citral mit Aceton* macht obige Firma in einem Rundschreiben u. a. die sachliche Mitteilung, dafs man bei Anwendung von Chlorkalklsg. (vgl. Ziegler, Chem.-Ztg. 23. 756; C. 99. II. 1118) als Kondensationsmittel leicht ca. 40% *Pseudojonon* erhält, wenn man so viel Aceton anwendet, dafs „nach Zers. der Chlorkalklsg. auch noch genügend Aceton zur Kondensation übrigbleibt“. Red.

F. W. Semmler, *Über Tanaceton und seine Derivate.* Aus später zu veröffentlichenden Unterss. des Vf.'s über die Konstitution des Carvotanacetons ergiebt sich, dafs an der Brückenbildung beim Tanaceton (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 895; 30. 429; C. 94. I. 897; 97. I. 706) das Kohlenstoffatom 4 beteiligt ist. Die aus dieser Erwägung sich ergebende Formel IV. für das Tanaceton wird auch durch die

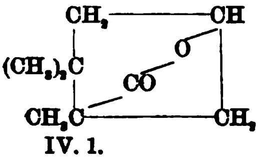
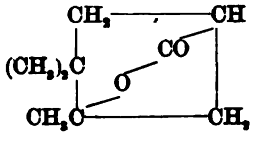
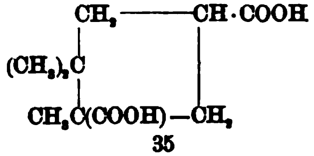
Unters. des *Isothujons* bestätigt. Wird Isothujon mit $KMnO_4$ in der üblichen Weise oxydiert, so erhält man ein *Ketolakton*, $C_{10}H_{16}O_3$, F. 43°, Kp. 273°. — *Ketolaktonoxim*, $C_{10}H_{16}O_2 : N\cdot OH$, F. 155°. — Dasselbe Ketolakton entsteht bei der Oxydation von Thujamenthon mit H_2SO_4 u. Dichromat (O. Wallach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 427; C. **97**. I. 703). — Wird das Ketolakton weiter oxydiert, so erhält man eine S.,

I.

II.

III.


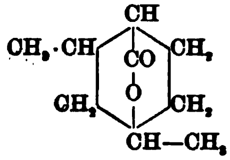
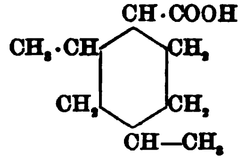
welche, da sie mit alkal. Bromlsg. Isopropylbernsteinsäure giebt, vom Vf. als *Isopropyllävulinsäure*, $CH_3\cdot CO\cdot CH(C_3H_7)\cdot CH_2CO_2H$, betrachtet wird, D^{20}. 1,05, n_D = 1,4569. — Diese Ergebnisse finden ihre Erklärung, wenn man für das Ketolakton die Formel I. annimmt, dann ergiebt sich für Isothujon, da die Stellung der CO-Gruppe desselben bekannt ist, die Formel II., für Thujamenthon die Formel III. und für Tanaceton die Formel IV. In dieser Formel befindet sich ein Sechs-, Fünf- und Dreiring. Durch diese eigentümliche Konstitution dürften die manchmal von der Regel abweichenden Konstanten des Tanacetons ihre Erklärung finden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 275—77. 12/2. [17/1.] Greifswald. Univ.-Lab.) Hesse.

IV.


F. H. Lees und **W. H. Perkin jun.**, *Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid. III.* Wenn Camphersäureanhydrid mit Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur reagiert, so ist das Hauptprod. *Isolauronolsäure*, $C_9H_{14}O_2$. Außerdem wird ein Lakton $C_9H_{14}O_2$ gebildet, das *ψ-Campholakton* genannt wird. Dasselbe lieferte bei der Hydrolyse mit Alkali zwei *Hydroxysäuren*, $C_9H_{16}O_3$, vom F. 109°, bezw. 152°. Löst man ψ-Campholakton in einer Lsg. von Bromwasserstoff in Eg., so wird es übergeführt in ein Gemisch von *Bromsäuren*, $C_9H_{15}BrO_2$. Eine derselben ist flüssig, die andere fest, vom F. 128 bis bis 130° unter Zers. Letztere verliert beim Kochen mit Eg. Bromwasserstoff unter B. einer ungesättigten *Säure*, $C_9H_{14}O_2$, vom F. 73°. Verss., die feste Bromsäure mit Zinkstaub und Essigsäure zu reduzieren, ergaben ein neues *Lakton*, $C_9H_{14}O_2$, vom F. 44°. Bei der Verseifung desselben mit Barytw. entsteht dieselbe Hydroxysäure, $C_9H_{16}O_3$, vom F. 113°, wie aus ψ-Campholakton. Wahrscheinlich ist das neue Lakton mit ψ-Campholakton stereoisomer, ebenso die beiden obengenannten Hydroxysäuren. Wie kürzlich mitgeteilt wurde (Proceedings Chem. Soc. **15**. 23; C. **99**. I. 748), entsteht aus ψ-Campholakton beim Behandeln mit Phosphorpentabromid u. Eingießen des Prod. in Methylalkohol Bromdihydro-ψ-lauronolsäureester, und bei dessen Verseifung die ölige, ungesättigte *ψ-Lauronolsäure*, $C_9H_{14}O_2$. Diese S. schied bei langem Stehen Krystalle vom F. 69° aus, und das Öl ist anscheinend ein Gemisch zweier stereoisomerer SS., $C_9H_{14}O_2$. Vielleicht sind Campholakton (I.) u. ψ-Campholakton (II.) nahe verwandt, und zwar nach folgenden Formeln:

I.

II.

III.


die aus der von PERKIN vorgeschlagenen Camphersäureformel (III.) abgeleitet sind. Da jedoch ψ-Campholakton beim Lösen in konz. Schwefelsäure fast quantitativ in Xylylsäure übergeht, und auch ψ-Lauronolsäure mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Säure liefert, könnte ψ-Campholakton auch das Lakton der *Hydroxyhexahydroxylylsäure* (IV.) sein.

(IV.)  (V.) 

Die Entscheidung darüber, ob ψ-Campholakton einen Fünf- oder Sechsring enthält, liefs sich noch nicht treffen, weil die Reduktion der ψ-Lauronolsäure — die entweder Dihydroisolauronolsäure oder Hexahydroxylylsäure liefern müfste — noch nicht gelungen ist.

Läfst man eine Lsg. von Camphersäureanhydrid in Chlf. einige Wochen in Berührung mit Aluminiumchlorid stehen, so bleibt das ψ-Campholakton unverändert, aber die Isolauronolsäure wird fast vollständig in zwei ungesättigte *Säuren*, $C_9H_{16}O_2$, übergeführt, die teils durch Ausfrieren, teils durch ihre krystallinischen Amide isoliert wurden. Die eine dieser SS. vom F. 77° ist identisch mit *Hexahydroxylylsäure* (V.). Die andere S. ist ein Öl und steht zu der festen wahrscheinlich im Verhältnis der Cis-Trans-Modifikation. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 18—20. 6/2.)

POSNER.

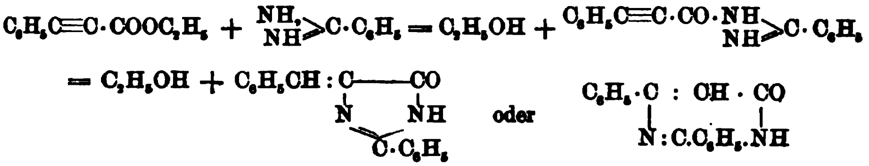
A. Stock, *Über die Konstitution des Auramins.* Von GRAEBE ist anläfslich seiner Unterss. über die Imine und Phenylimine substituierter Benzophenone (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1678; C. **99**. II. 204) die Auffassung der Auramine als Salze der Imine diamidierter Benzophenone, $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C : NH\cdot HX$, von neuem vertreten und die Berechtigung der chinoiden Auraminformel des Vf.'s, $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2) : C_6H_4 : N(CH_3)_2\cdot X$, bestritten worden, weil am Stickstoff dialkylierte Auramine — deren Existenz die Iminformel nicht zuläfst — noch nicht sicher bekannt seien. — In Ergänzung seiner früheren Angaben (J. pr. Chem. [2] **47**. 401; C. **93**. II. 44) teilt der Vf. jetzt mit, dafs es ihm gelungen sei, das *Methylphenyl-* und das *Diphenylauramin* in Form der *Rhodanate* krystallisiert zu erhalten und zur Analyse zu bringen. Das Salz des ersteren Farbstoffs, $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C[N(CH_3)\cdot C_6H_5] : C_6H_4 : N(CH_3)_2\cdot SCN$, fällt aus A. + Ä. oder verd. A. in granatroten Krystallen aus; bei der Spaltung mit Alkali ergab es Tetramethyldiaminobenzophenon, Methylanilin u. Rhodankalium in den verlangten Mengen. — Analog wie das Auraminchlorhydrat (ALBRECHT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3294; C. **95**. I. 153) reagiert auch das Methylphenylauraminsalz mit KCN; das *Methylphenylhydrocyanauramin* scheidet sich aus Ä. in grofsen, etwas gelblich gefärbten Krystallen ab, die bei 99° schm. u. von SS. unter Abspaltung von Methylanilin in einen unbeständigen, grünen Farbstoff übergeführt werden. Beim Erwärmen mit A. entsteht eine gelbrote Lsg., ein Zeichen, dafs sich das Hydrocyanid teilweise zum *Methylphenylauramincyanid* isomerisiert hat. Im Sinne der HANTZSCH'schen Anschauungen über die Cyanide der Pseudobasen dürfte demnach hier der Gleichgewichtszustand:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}CN\\N(CH_3)\cdot C_6H_5\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}CN\cdot(CH_3)_2N:C_6H_4\\(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}>C\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$$

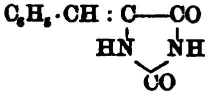
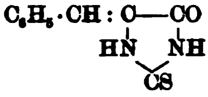
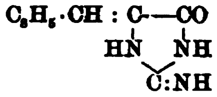
bestehen. Beim Erwärmen des Hydrocyanids mit A. u. Schwefel bildet sich Methylphenylauraminrhodanid. — In gleicher Weise liefert auch das *Phenylauramin*-Chlorhydrat mit KCN ein *Hydrocyanid*, das bei 160° schm. Durch Erwärmen mit Schwefel

in alkoh. Lsg. geht letzteres in Phenylauramin-, das Hydrocyanauramin dagegen in Auraminrhodanid über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 318—20. 12/2. [Januar.] Höchst a. M.) STELZNER.

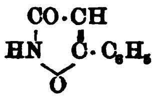
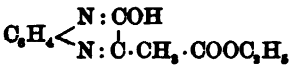
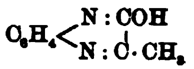
S. Ruhemann u. H. E. Stapleton, *Die Bildung heterocyklischer Verbindungen.* Bei der Fortsetzung der Unterss. über die Rk. zwischen organischen Basen u. Estern von SS. der Acetylenreihe haben die Vf. gefunden, dafs bei Einw. von Basen auf Phenylpropiolsäureester heterocyklische Verbb. entstehen. Aus Benzamidin entsteht bei Wasserbadtemperatur neben dem schon bekannten Benzalphenylglyoxalidon (RUHEMANN, CUNNINGTON, J. Chem. Soc. London 75. 954; C. 99. II. 1017) *Diphenylpyrimidon.* Dies zeigt, dafs Benzamidin zuerst mit der Estergruppe des Phenylpropiolsäureesters reagiert, wobei ein substituiertes Amid entsteht, welches sich weiter zur cyklischen Verb. kondensiert:



Mit Harnstoff entsteht eine Verb., die schon als einfaches Ureïd beschrieben worden ist u. die jetzt als *Benzalhydantoïn* (I.) aufgeklärt wird. Ähnlich entstehen aus Thioharnstoff, bezw. Guanidin: *Benzalthiohydantoïn* (II.), bezw. *Benzaliminohydantoïn* (III.). Die Konstitution dieser Verbb. wird dadurch bewiesen, dafs sie beim Kochen mit Kalilauge α-Hydroxyzimmtsäure geben.

I.  II.  III. 

Aufserdem zeigen die Vff., dafs die früher als *Phenylpropiolhydroxamsäure* beschriebene Verb. *α-Phenyl-γ-isoxazolon* (IV.) ist. o-Phenylendiamin giebt mit Acetylendicarbonsäureester *Chinoxalidonessigsäureester* (V.) vom F. 210°, welche bei der Hydrolyse Kohlensäure abspaltet und *Methylchinoxalidon* (VI.) liefert. Propylen-

IV.  V.  VI. 

tetracarbonsäureester (aus Malonester und Acetylendicarbonsäureester) reagiert mit Ammoniak unter B. von *α-α'-Dihydroxypyridin-β-γ-dicarbonsäureester.* Letzterer liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure unter Abspaltung der β-Carboxylgruppe Citrazinsäure. (Proceedings Chem. Soc. 16. 11—12. 6/2.) POSNER.

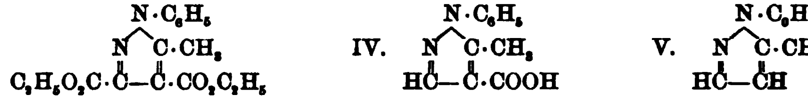
Friedrich Stolz, *Über die sogenannten Isopyrazolderivate.* Aus dem *Anilinazodiacetbernsteinsäurediäthylester*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(COCH_3)(CO_2C_2H_5) \cdot CH(COCH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, haben BÜLOW u. SCHLESINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2880; C. 99. II. 1111) durch Kochen mit W. einen Ester erhalten, den sie als *1-Phenyl-3-methylisopyrazol-4,5-dicarbonsäureester* (I.) auffafsten, und aus welchem sie durch Verseifen und Abspalten von CO_2 das ölige *1-Phenyl-3-methylisopyrazol* (II.) gewannen. — Der Vf. zeigt nun, dafs hier nicht Isopyrazol-, sondern Pyrazolderivate vorliegen, und giebt der Ansicht Ausdruck, dafs ein vom Pyrazol verschiedenes Isopyrazol überhaupt nicht existieren dürfte. Er stützt sich hierbei auf folgende Gründe:

Die Abspaltung von Essigsäure aus dem Anilinazodiacetbernsteinsäureester führt zum *1-Phenyl-5-methylpyrazol-3,4-dicarbonsäureäthylester* (III.) und nicht, wie BÜLOW u. SCHLESINGER annehmen, zum isomeren Ester I.; durch vorsichtiges Verseifen liefert der Diäthylester den *sauren Äthylester der 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3,4-dicarbonsäure,*

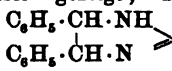
I. II.

$C_{14}H_{14}O_4N_2$, Nädelchen aus verd. A. vom F. 185°. — Die freie, bei 247° schmelzende Dicarbonsäure, für welche KNORR u. LAUBMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 179; C. **89**. I. 288) den F. 198° angegeben haben, verliert beim Destillieren zunächst im wesentlichen nur ein Molekül CO_2 und geht in die von CLAISEN aus Oxymethylenacetessigester synthetisierte *1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure* (IV.), in h. W.

III. IV. V.

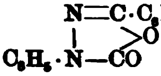
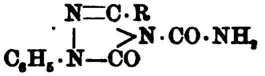
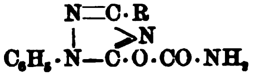


sll. Blättchen vom F. 166°, über. — Das bei der Dest. als Nebenprod. erhaltene Öl — identisch mit dem BÜLOW'schen 1-Phenyl-3-methylisopyrazol (II.) — ist das bereits bekannte *1-Phenyl-5-methylpyrazol* (V.), denn beim Erhitzen mit CH_3J + Methylalkohol ergab es das bei 282° schm. Jodmethylat des letzteren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 262—65. 12/2. [11/1.] Höchst a. M. Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING.) STELZNER.

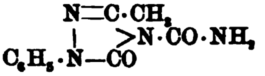
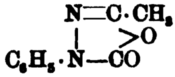
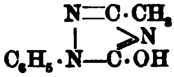
Francis R. Japp und **James Moir**, *Isoamarin.* In einer früheren Arbeit (Seite 134) haben die Verfasser gezeigt, dafs sowohl gewöhnliches Amarin als auch Isoamarin die Struktur  haben u. sich nur in ihrer Konfiguration unterscheiden, indem ersteres die Meso-, letzteres die racemische Form hat. Dies wurde durch die Synthese der Verb. durch Erhitzen von r-Diphenyläthylendiamin mit Benzoësäure und durch die Spaltung in die enantiomorphen Formen bewiesen (SNAPE, Proceedings Chem. Soc. **15**. 228; C. **1900**. I. 202). Nun haben FEIST und ARNSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3177; C. **96**. I. 433) durch Erhitzen von s-Dibenzoyl-r-diphenyläthylendiamin im Salzsäuregasstrom angeblich ein Isoamarin vom F. 175° erhalten, das mit dem genannten strukturidentisch sein soll. Dasselbe wäre eine dritte Konfiguration (abgesehen von den hier nicht in Frage kommenden enantiomorphen Formen), deren Existenz der Theorie widerspricht. Vff. finden nun, dafs diese Verb. den F. 198° hat u. in jeder Beziehung mit dem obengenannten Isoamarin identisch ist. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 15. 6/2.) POSNER.

Hans Rupe und **Hans Labhardt**, *Eine neue Synthese von Phenyloxytriazolen.* Bei Verss., den *α-Phenylhydrazinoameisensäureester*, $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot COOC_2H_5$ (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 10; C. **99**. I. 490) durch NH_3 in das noch unbekannte *β*-Phenylsemicarbazid, $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$, überzuführen, wurde stets die ganze Carboxäthylgruppe abgespalten, dagegen gelang, Dialkylderivate dieses Amids mit Hilfe von Dialkylharnstoffchloriden zu erhalten (vergl. das folgende Ref.). — Läfst man auf *β*-Acidylphenylhydrazine, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot R$, Harnstoffchlorid, $Cl \cdot CO \cdot NH_2$, reagieren, so gehen die primär entstehenden, die Gruppe $NH_2 \cdot CO \cdot$ enthaltenden Körper alsbald in *Oxytriazole* über:

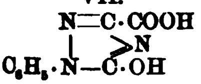
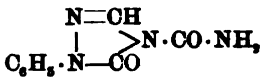
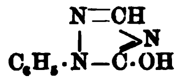
Ist in den Acidylphenylhydrazinen R ein aromatisches Radikal, so wirkt das Harnstoffchlorid nicht ein; daſs hier sterische Gründe maſsgebend sind, ist daraus ersichtlich, daſs, wenn man den Phenylrest durch eine Methylengruppe von der Ringschluſsstelle entfernt, d. h. wenn man das Benzoylphenylhydrazin, $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, durch das Phenylessigsäurehydrazid, $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, ersetzt, die B. der Oxytriazole sofort wieder eintritt. — Läſst man an Stelle des Harnstoffchlorids *Phosgen* auf die β-Acidylphenylhydrazine einwirken, so entstehen wiederum ringförmige Komplexe. — *Oxybiazolone* z. B. (I.) — und zwar auch dann, wenn ein rein aromatisch acyliertes Hydrazin vorliegt; dies scheint darauf hinzudeuten, daſs das Sauerstoffatom, welches hier den Ringschluſs vermittelt, weniger Raum beansprucht, als in den analogen Oxytriazolen das Stickstoffatom. — Bei den aliphatisch acylierten Phenylhydrazinen sind die ersten Einwirkungsprodd. des Harnstoffchlorids durch $NH_2\cdot CO$ substituierte Phenyloxytriazole, die vielleicht in den beiden desmotropen Formen II. und III. existieren können, doch äuſserst leicht, unter Entw. von CO_2 und NH_3, schon beim Kochen mit W. in Oxytriazole übergehen.

I.  II.  III. 

Das für ihre Unterss. nötige *Harnstoffchlorid* stellten die Vff. durch Einw. von Ammoniakgas auf Phosgen bei etwa 400° her; die Umsetzung desselben mit den β-Acidylphenylhydrazinen lieſsen sie in natriumtrocknem Bzl. unter Erwärmen vor sich gehen. Da das verwendete Harnstoffchlorid immer etwas Phosgen enthielt, so bildeten sich neben den Oxytriazolen stets kleine Mengen von Oxybiazolonen, die sich, weil leichter l., in den Mutterlaugen ansammelten. — *1-Phenyl-3-methyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid* (IV.), entsteht, neben sehr geringen Quantitäten *1-Phenyl-3-methyl-oxybiazolon* (V.); Nadeln; F. 93—94°; vergl. M. Freund, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2456; **23**. 2821; C. **88**. 1361; **90**. II. 657) aus β-Acetylphenylhydrazin und Harn-

IV.  V.  VI. 

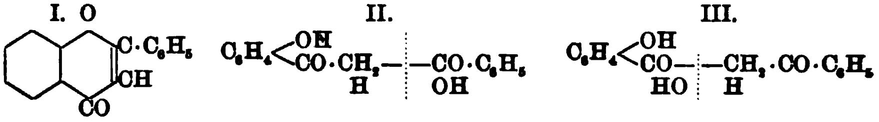
stoffchlorid bei 1½—2-stündigem Erwärmen in Bzl.; Nadeln oder Blättchen aus A.; F. 154—155°; wl. in W., k. A., Bzl.; unl. in Lg.; ll. in h. A., Aceton. Geht durch Behandlung mit Alkalien oder verdd. §S., sowie durch längeres Kochen mit W. in *1-Phenyl-3-methyl-5-oxytriazol* (VI.) über; Blättchen; F. 163—164°; ll. in h. Weingeist, $CHCl_3$, Aceton; weniger l. in Ä., Bzl.; unl. in Lg., PAe.; muſs mit der von Andreocci (Gaz. chim. ital. **19**. 448; Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. R. 737; C. **89**. II. 588) durch Erhitzen von Acetylurethan und Phenylhydrazin erhaltenen Substanz, für welche der F. 166—167° angegeben ist, identisch sein, denn beide Verbb. lieferten bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. dieselbe *1-Phenyl-5-oxytriazol-3-carbon-*

VII.  VIII.  IX. 

säure (VII.) vom F. 179—180°. — *1-Phenyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid* (VIII.) aus β-Formylphenylhydrazin und $Cl\cdot CO\cdot NH_2$; F. 163—164°. Die Verb. ist sehr schwer rein zu erhalten, da sie schon beim Umkrystallisieren aus A. in *1-Phenyl-5-oxytriazol* (IX.) übergeht; Blättchen oder Prismen aus verd. A. oder viel W.; F. 179 bis 181°; ll., auſser in Lg. und PAe. — Acetylprod., $C_{10}H_9O_2N_3$. Nädelchen aus wenig A., ll.; leicht verseifbar. — *1-Phenyl-3-äthyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid*,

$C_6H_3(OH)_2{}^{1,4}(COOH)^2$, erhalten. — *2-Äthoxy-3',4'-methylendioxyflavanon* (II.), aus Chinacetophenonmonoäthyläther und *Piperonal*, $(CHO)^1C_6H_3\left(<^{O}_{O}>CH_2\right)^{3,4}$; das tief orange Reaktionsprod. enthält ebenfalls einen roten Körper beigemischt; zur Reinigung wird es mehrmals in A. gel. u. durch verd. NaOH wieder ausgefällt. Nadeln aus A., F. 144°; Lsg. in konz. Schwefelsäure fuchsinrot, in alkoh. KOH rot. — Brom wirkt unter Einw. von HBr ein; das entstehende Bromflavanon giebt schon beim Kochen mit A., vollständig in alkoh. KOH, HBr ab und geht in das *2-Äthoxy-3',4'-methylendioxyflavon*, $C_{18}H_{14}O_5$, über. Nadeln aus viel A., F. 205°; die alkoh. Lsg. fluoresziert blau; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb. — Aus den Äthern wird das *2,3',4'-Trioxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_5$, durch Kochen mit konz. HJ gewonnen; gelbliche Krystallkrusten aus verd. A., F. 328° unter Zers.; Lsg. in konz. Schwefelsaure gelblich, in verd. NaOH orange. — Acetylverb. Nädelchen aus A., F. 208—209°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 326—30. 12/2. [17/1.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

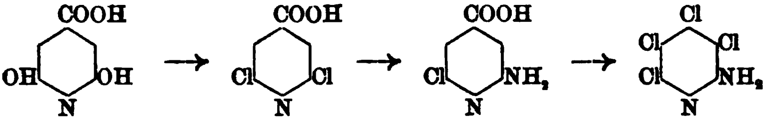
St. v. Kostanecki und **J. Tambor**, *Über den Aufbau des Flavons aus seinen Spaltungsprodukten.* Wie KOSTANECKI früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2901; C. **94**. I. 158) gezeigt hat, wird bei der Alkalispaltung des *Flavons* (I.) der Pyronring in der Art gesprengt, daſs zunächst o-Oxybenzoylacetophenon, $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ entsteht; diese Substanz kann dann weiterhin (vgl. FEUERSTEIN, KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1760; C. **98**. II. 349) die Säurespaltung (II.) oder die Ketonspaltung (III.) erleiden; in ersterem Fall müssen o-Oxyacetophenon und Benzoësäure, in letzterem dagegen Acetophenon und Salicylsäure aus ihr hervorgehen. —



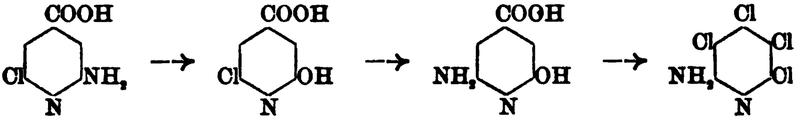
Es ist nun gelungen, das *o-Äthoxybenzoylacetophenon*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, mittels Na erstens aus *Äthylsalicylsäureäthylester*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot CO_2C_2H_5$ + Acetophenon und zweitens aus *o-Äthoxyacetophenon*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ (FEUERSTEIN, KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 715; C. **98**. I. 1187) + Benzoësäureäthylester zu synthetisieren. Kurze Prismen aus verd. A.; F. 86°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot. — Durch Kochen mit konz. HJ ging diese Verb. dann in Flavon (I.) über; federbuschartig gruppierte Nadeln aus Lg.; F. 97°; die farblose Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert schön violettblau (vergl. FEUERSTEIN, KOSTANECKI. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2953 Anm.; C. **99**. I. 115). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 330—34. 12/2. [17/1.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

W. J. Sell und **F. W. Dootson**, *Die Chlorderivate des Pyridins. V. Teil. Konstitution der Citrazinsäure. Bildung von αα'-Dichlorpyridin und von αα'-Dijodisonikotinsäure.* Obgleich nach der genetischen Verwandtschaft kaum ein Zweifel ist, daſs die Hydroxylgruppen in der Citrazinsäure die αα'-Stellungen zum Stickstoff einnehmen, machen die Vff. die vorliegenden Verss. zur Bestätigung dieser Frage. Das Diamid der β-Oxyglutarsäure wurde dargestellt u. mit Phosphorpentachlorid behandelt, wobei Aminotetrachlorpyridin entsteht. In dieser Verb. müssen die Stickstoffatome benachbart sein.

Durch die Einw. von Phosphorpentachlorid auf Citrazinsäure wurde von Behrmann und Hofmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2694) Dichlorisonikotinsäure erhalten, und diese bildet mit Ammoniak Aminochlorisonikotinsäure (J. Chem. Soc. London **71**. 1075), welche Substanz bei weiterer Behandlung mit Phosphorpentachlorid ihre Carboxylgruppe abspaltet u. ein Aminotetrachlorpyridin liefert, das mit dem obenerwähnten identisch ist. Diese Umsetzungen stellen sich folgendermaßen dar:

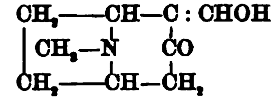
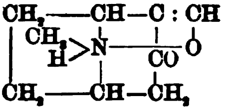


Auf diese Weise ist die Stellung der einen der Hydroxylgruppen bewiesen. Daß beide Hydroxylgruppen im Molekül dieselbe relative Stellung einnehmen, wird durch folgende Rkk. bewiesen. Aminochlorisonikotinsäure wurde mit salpetriger S. nach einer Modifikation der Bouveault'schen Methode (J. Chem. Soc. London **73**. 781) behandelt und Chlorhydroxyisonikotinsäure erhalten. Diese Substanz ist identisch mit dem Prod., das aus Dichlorisonikotinsäure und Soda entsteht, wie durch den F. des Methylesters bewiesen wurde. Die S. giebt mit wss. Ammoniak eine chlorfreie Verb., welche als Aminohydroxyisonikotinsäure aufgeklärt wurde, und durch Phosphorpentachlorid entsteht aus letzterer α-Aminotetrachlorpyridin, welches ebenfalls mit dem obenerwähnten identisch ist.



Die Reduktion der Dichlorisonikotinsäure zu Isonikotinsäure durch Jodwasserstoff ist schon von Behrmann und Hofmann (l. c. 2696) beschrieben worden. Die Vff. zeigen, daß dabei ein interessantes Zwischenprod., Dijodisonikotinsäure, entsteht. Beim Erhitzen des Silbersalzes der $\alpha\alpha'$ Dichlorisonikotinsäure im Kohlensäurestrom bildet sich *$\alpha\alpha'$-Dichlorpyridin.* Diese Verb. schm. bei 87—88° und ist identisch mit der aus Pyridin und Phosphorpentachlorid entstehenden (J. Chem. Soc. London **73**. 433). (Proceedings Chem. Soc. **16**. 9—11. 6/2.) Posner.

Richard Willstätter u. **Fritz Iglauer**, *Über Oxymethylentropinon.* (XIII. Mitteilung): Über *Ketone der Tropingruppe.* Wie im N-Methylgranatonin (Piccini, Gaz. chim. ital. **29**. I. 408; C. **99**. I. 1292), so erleidet auch im Tropinon der Einfluß des Carbonyls keine Abschwächung durch den stark basischen Charakter des Amidoketons. Gleich anderen Ketonen mit der Atomgruppierung $CO\cdot CH_2\cdot R$ nimmt daher Tropinon beim Behandeln mit Ameisensäureestern bei Ggw. von Na oder Na-Äthylat einmal den Rest der Ameisensäure auf unter B. einer Oxymethylenverb. (I. oder II.). Ähnlich reagiert Tropinon mit Essigester und liefert damit ein basisch reagierendes Amidodiketon.

I.  II. 

Oxymethylentropinon (I. oder II.). B. aus Tropinon und Äthyl-, besser Amylformiat in der Kälte u. unter Ausschluß von Feuchtigkeit besonders durch alkohol-

freies Na-Äthylat. Harte, farblose, zu Rosetten vereinigte, dreikantige Lamellen (aus absol. A.), ein Mol. H_2O enthaltend, F. 128—128,5° (Zers.), sll. in W., swl. in k. Chlf., Lg., Bzl., unl. in Ä. Reagiert neutral und verharzt bei längerem Liegen. Giebt mit $FeCl_3$ in wss. u. alkoh. Lsg. rotviolette Färbung; spaltet beim Digerieren mit Alkalilauge, sowie beim Erwärmen mit Sodalsg., Mineralsäuren oder alkoh. HCl Ameisensäure ab. Pikrat, $C_9H_{13}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Wasser) oder mkr., flache Spiefse (aus A.), F. 177° (Zers.). — *Anilid* des *Oxymethylentropinons*, $C_8H_{11} \cdot NO : CH \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. aus Oxymethylentropinon und Anilin in Eisessiglösung bei Wasserbadtemperatur. Farblose, feine Nadeln (aus A.), F. 158°, zll. in A., swl. in Bzl., Lg., Ä. — *Hydroxylamid* (?) des *Oxymethylentropinons*, $C_8H_{11}NO : CH \cdot NHOH$ (?). Das Chlorhydrat dieser Verb. wird aus Oxymethylentropinon, Hydroxylaminchlorhydrat und Na-Methylat in methylalkoholischer Lsg. erhalten. Farblose, glänzende Blättchen oder viereckige Täfelchen (aus A.), F. 239° (Zers.), wl. in k. A., sll. in W. Giebt beim Erhitzen mit $FeCl_3$ dunkelgrüne Färbung.

Acetyltropinon, $C_{10}H_{15}O_2N$. B. aus Tropinon und überschüssigem Äthylacetat bei Ggw. von alkoholfreiem Na-Äthylat. Leichtflüssiges, alkalisch reagierendes Öl, zers. sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck. Giebt mit $FeCl_3$ intensiv rotviolette Färbung. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{15}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ziegelroter, krystallinischer Nd.

Tropinonsemicarbazon, $C_9H_{16}ON_4$. Längliche, sechsseitige Täfelchen (aus A.), F. unscharf 212—213°, sll. in W., zwl. in k. A. und Chlf., swl. in Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 359—65. 12/2. [20/1.] München. Chem. Lab. der Kgl. Akad. der Wissensch.) HELLE.

Richard Willstätter, *Über die Reaktion des Dimethylpiperidins mit Halogenen.* Vf. hat die von MERLING (LIEBIG's Ann. **264**. 310; C. **91**. II. 704) offen gelassene Frage, ob, wie bei der Addition von HCl, auch bei der Addition von Halogenen (Br, J) an Dimethylpiperidin, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, Abkömmlinge des Pyrrolidins oder aber Derivate des Piperidins entstehen, dahin entscheiden können, dafs die B. von Pyrrolidinderivaten bevorzugt wird, u. dafs den Umwandlungsprodd. der ungesättigten Base folgende Konstitutionsformeln zukommen:

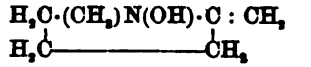
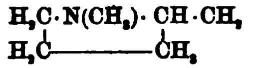
I. $\begin{matrix} H_2C \cdot (CH_3)_2N(J) \cdot CH \cdot CH_2J \\ H_2C \text{———————} CH_2 \end{matrix}$ und II. $\begin{matrix} H_2C \cdot (CH_3)_2N(Br) \cdot CH \cdot CH_2Br \\ H_2C \text{———————} CH_2 \end{matrix}$

Bei der Einw. der Halogene auf Dimethylpiperidin zeigt sich ein Unterschied nur insofern, als allein bei Addition von Br das Zwischenprod. der Rk., das Dibromamyldimethylamin, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, zu fassen ist.

Die Konstitution der halogenierten Ammoniumsalze ist durch Reduktion beider zum Dimethyl-α-methylpyrrolidinammoniumjodid (III.) ermittelt worden; diese gelingt glatt aber nur mittels Zn-Staub und konz. HJ bei niederer Temperatur, da die meisten der üblichen Reduktionsmittel in saurer, alkal. oder neutraler Lsg. eine Öffnung des Pyrrolidinringes bewirken, wobei Dimethylpiperidin, das durch Addition von Br oder Jod wieder in die entsprechenden Ammoniumverbb. zurückverwandelt werden konnte, zurückgebildet wird. (Die Halogenatome halogenierter Ammoniumsalze scheinen bei der Reduktion allgemein, ohne durch H ersetzt zu werden, unter Ringsprengung und B. ungesättigter Basen auszutreten.) Eine solche Rückbildung zum Dimethylpiperidin tritt dagegen nicht ein, wenn das durch Einw. von Alkalien auf das jodierte Ammoniumsalz entstehende ungesättigte Jodid (IV.) mit Reduktionsmitteln behandelt wird.

III. $\begin{matrix} H_2C \cdot (CH_3)_2N(J) \cdot CH \cdot CH_3 \\ H_2C \text{———————} CH_2 \end{matrix}$ IV. $\begin{matrix} H_2C \cdot (CH_3)_2N(J) \cdot C : CH_2 \\ H_2C \text{———————} CH_2 \end{matrix}$

Aus dem Jodid des Dimethylpiperidins entsteht durch Ag_2O ein Ammoniumoxydhydrat (V.), das erst bei der Dest. unter H_2O-Abspaltung (s. dazu Ladenburg, Liebig's Ann. 247. 59; C. 88. 1181) Dimethylpiperideïn, $(CH_3)_2N\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (der Ort der Doppelbindungen ist unbestimmt), liefert; die Salze dieses Ammoniumhydroxyds sind ganz verschieden von denen des Dimethylpiperideïns.

V.  VI. 

Ein analoges Verhalten, wie Dimethylpiperidin, zeigen die durch erschöpfende Methylierung von Pipekolin und Coniin entstehenden Basen; gegen die von Ladenburg (Liebig's Ann. 279. 344; C. 94. II. 477) gegebene Formulierung spricht die Aufnahme von HCl und Jod, sowie die Unbeständigkeit der Basen gegen $KMnO_4$-Lösung.

α-Jodmethyl-N-dimethylpyrrolidinammoniumjodid (I.). B. durch Eintropfen einer Lsg. von 67 g Jod in der fünffachen Menge A. in eine eiskalte, alkoh. Lsg. von 30 g Dimethylpiperidin; schneeweiße, lange Prismen (aus W.), sechsseitige Täfelchen (aus A.), F. 211—212° (Zers.); wl. in k. W., swl. in sd. A., unl. in Ä. Krystallisiert unverändert aus konz. HJ und wird durch kalte konz. NaOH nicht angegriffen. — *α-Brommethyl-N-dimethylpyrrolidinammoniumbromid* (II.). B. durch vorsichtiges Bromieren von Dimethylpiperidin in Chlf. (bromiert man wss. Lsgg. von bromwasserstoffsaurem Dimethylpiperidin mit Br in Eg., so fällt auf Zusatz von NaOH das wahre Dibromid des Dimethylpiperidins als schweres, leicht in das Ammoniumbromid umwandelbares Öl aus); längliche, vierseitige Täfelchen und kurze Prismen (aus A.), F. 232° (Zers.). — *α-Brommethyl-N-dimethylpyrrolidinammoniumchlorid.* Entsteht aus dem Bromid durch Einw. feuchten Chlorsilbers; farblose Prismen oder sechsseitige Täfelchen (aus A.), F. 224—225° (Zers.). — *α-Brommethyl-N-dimethylpyrrolidinammoniumjodid.* Bildet sich aus konz. Lsg. des Bromids und KJ; viereckige Tafeln (aus W.), F. 218—219° (Zers.).

α-Methylen-N-dimethylpyrrolidinammoniumhydroxyd (V.). Die Salze desselben entstehen aus dem Bromid oder Jodid des Dimethylpiperidins durch Erwärmen mit Alkalilauge oder Digestion mit überschüss., frisch gefälltem Ag_2O u. nachflogendem Zusatz von Halogenwasserstoff. Jodid (bei Darst. desselben aus dem Bromid ist Zusatz von KJ zur alkal. Fl. nötig), lange, durchsichtige Prismen oder seideglzde. Nadeln (aus A.), F. 196° (Zers.), ll. in k. Chlf. (wird aus der Lsg. durch Handwärme als schweres Öl abgeschieden), swl. in h. Chlf. Bromid, feine Nädelchen (aus Chlf.), hygroskopisch. Chlorid, sehr zerfließlich; Platindoppelsalz, $(C_7H_{14}NCl)_2PtCl_4$, orangegelbe, derbe Tafeln (aus W.), zers. sich bei ca. 210°; Golddoppelsalz, $(C_7H_{14}NCl)AuCl_3$, goldgelbe, mkr. Prismen oder sechsseitige Blättchen (aus heißem W.), F. 226—227° (Zers.).

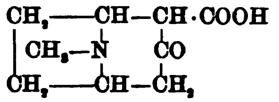
Dimethyl-α-methylpyrrolidinammoniumjodid (III.). B. aus dem Ammoniumjodid (I.) durch Zn-Staub und konz. HJ (D. 1,7) bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur; in geringer Menge auch beim Erhitzen des Jodids (I.) mit HJ und rotem P auf 200°. Kleine, glänzende, reguläre Krystalle (aus A.), die sich am Licht gelblich färben; schm. über 300°. Giebt, wie das Ausgangsmaterial und das ungesättigte Jodid (IV.), beim Erhitzen bis zur beginnenden Zers. die Fichtenspanrk. der Pyrrole; das dem Jodid entsprechende Sulfat ist gegen kalte verd. $KMnO_4$-Lsg. beständig. Chlorid, aus dem Jodid mittels AgCl dargestellt, zerfließlich; Platindoppelsalz, kleine, glänzende, orangerote, reguläre (Groth) Krystalle (aus W.), F. 254° (Zers.; rasch erhitzt). Golddoppelsalz, lange, dünne, goldgelbe Nadeln (aus W.), F. 288—289° (Zers.; rasch erhitzt). — *N-Methyl-α-methylpyrrolidin* (VI.). B. aus dem Chlormethylat durch trockene Dest.; piperidinartig riechendes, mit W. mischbares Öl, Kp. 96—97°. Platindoppelsalz, $(C_6H_{13}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, orangerote, breite Spieße oder Prismen, F. 223 bis 224° (Zers.).

Kocht man *α-Methylendimethylpyrrolidinammoniumjodid* (IV.) mit Zinn u. HCl längere Zeit, so entsteht ein neues ungesättigtes Ammoniumjodid von gleicher Zus., dünne, glänzende Blättchen oder derbe, unregelmäfsige, sechsseitige Tafeln (aus A.), F. 232° (Zers.), das zwar dem Ausgangsmaterial sehr ähnlich, aber doch von ihm verschieden ist. Das aus dem Jodid dargestellte Chlorid giebt ein Platindoppelsalz, $(C_7H_{14}NCl)_2PtCl_4$, orangerote Prismen (aus W.), zers. über 210°, und ein Golddoppelsalz, dünne Blättchen oder Spiefse (aus A.), F. 256° (Zers.; rasch erhitzt). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 365—79. 12/2. [20/1.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) HELLE.

Richard Willstätter und **Alfred Bode**, *Über Alkalisalze von Amidoketonen.* (XIV. Mitteilung: Über Ketone der Tropingruppe.) *Tropinon* ist ebenso wie andere Amidoketone, z. B. Triacetonamin, N-Methylgranatonin, befähigt, mit den Alkalimetallen bei Ggw. indifferenter Lösungsmittel, unter gewissen Bedingungen auch mit den Ätzalkalien Alkalisalze zu liefern, die in ihren Eigenschaften u. ihrem Verhalten den Na-Verbb. N-freier Ketone ziemlich ähnlich sind.

Man erhält das Natrium- oder Kaliumsalz des Tropinons als schwach gelblich gefärbtes, feines Pulver, das, fast unl. in Ä., Bzl. u. Lg., mit gröfster Begierde CO_2 und Feuchtigkeit anzieht, wenn man Tropinon in wasserfreiem Ä. oder Bzl. mit dem Siebenfachen der berechneten Menge Alkalimetall in Drahtform anfangs unter Eiskühlung, später bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst. Erwärmt man Tropinon mit KOH oder NaOH oder trägt es in entwässertes geschmolzenes Alkali ein, so wird es, ohne weitgehende Veränderung zu erleiden, ebenfalls in das Alkalisalz übergeführt. Auch ätherischen Lösungen, namentlich, wenn sie sehr verdünnt sind, wird Tropinon durch zerkleinertes Ätzkali entzogen; bei längerem Stehen bilden sich aber auch Abbauprodd. des Tropinons, unter denen Tropinsäure nachgewiesen wurde. Vff. beabsichtigen, das Verhalten der Alkalisalze von Amidoketonen gegen CO_2 und Jodmethyl zu untersuchen.

In einem Anhange weisen Vff. darauf hin, dafs durch Oxydation von *l. Ecgonin* mit CrO_3 (WILLSTÄTTER und MÜLLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2655; C. **99**. I. 120) gewonnenes Tropinon optisch inaktiv ist, während LIEBERMANN für Tropinsäure aus l- oder d-Ecgonin Rechtsdrehung beobachtet hat. Tropinon tritt also nicht als Zwischenprod. bei der Oxydation des Ecgonins auf, sondern es bildet sich wahrscheinlich durch CO_2-Abspaltung aus einer intermediär entstehenden β-Ketonsäure nebenstehender Formel, die bei weiterer Oxydation aktive Tropinsäure giebt.



Berücksichtigung räumlicher Verhältnisse macht es wahrscheinlich, dafs im *Tropan*, Tropinon und Tropin, die je zwei gleichwertige asymmetrische C-Atome aufweisen, die durch intramolekulare Kompensation inaktiven Formen als einzig existenzfähige vorliegen. Ein Versuch, Tropan mittels Weinsäure zu spalten, ist bisher vergeblich gewesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 411—16. 12/2. [24/1.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) HELLE.

Physiologische Chemie.

Gabriel Bertrand, *Über die Gegenwart der Mannocellulose in dem Holzgewebe der gymnospermen Pflanzen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 87—90. 5/2. — C. **1900**. I. 207.) HESSE.

Adrian und **A. Trillat**, *Über den Farbstoff aus Digitalis lutea.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 91—93. 5/2. — C. **1900**. I. 207.) HESSE.

Marco Soave, *Beitrag zum Studium der physiologischen Funktion der chemischen Fermente oder Enzyme im Leben der Pflanzen.* Chemisch-physiologische Untersuchungen über die Keimung der Samen unter dem Einflufs der Anästhetica. Vf. teilt in einer ausführlichen Abhandlung Verss. mit über den Einflufs von Cblf., sowie von Ä. auf schon im Keimen begriffene Samen von Arachis hypogaea, Cucurbita pepo, Gerste, Mais, Erbse etc. Vf. fand — in bezug auf die Ausführung der Verss. mufs auf die eingehende Beschreibung der Originalarbeit verwiesen werden —, dafs Anästhetica wohl die Entw. des im Keimen befindlichen Samens hemmen, aber den Gaswechsel, den chemischen Umwandlungsozefs der Reservestoffe, durchaus nicht beeinflussen. Der Wirkung des anästhesierenden Mittels entzogen, entfaltete sich der Samen in ganz normaler Weise. (Staz. sperim. agrar. ital. **32**. 553—92. 23/1. [August 1899.] Pharmakolog. und chem.-physiolog. Univ.-Lab. Turin.) Roth.

Em. Bourquelot u. H. Hérissey, *Über die löslichen Fermente, welche während der Keimung der Samen mit Horneiweifs (albumen corné) entstehen.* Aus den früheren Unterss. der Vff. über Johannisbrotsamen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 228. 391. 614; C. **99**. II. 482. 587. 1002) ergiebt sich, dafs 1. das Eiweifs dieses Samens zum gröfsten Teil aus Mannan u. Galaktan besteht, welche beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 Mannose und Galaktose bilden, und dafs 2. während der Keimung der Embryo dieses Samens ein l. Ferment ausscheidet, welches auf das Eiweifs in derselben Weise hydrolysierend einwirkt, wie verd. H_2SO_4. Vff. haben nun, von diesen Resultaten ausgehend, untersucht, ob das Horneiweifs anderer Samen eine ähnliche Zus. hat, und ob andere Samen mit Horneiweifs auch das l. Ferment ausscheiden, welches im Johannisbrotsamen nachgewiesen ist. Die zu diesem Zweck mit dem Samen von Trigonella foenum graecum und Medicago sativa angestellten Unterss. haben in der That zu dem Resultat geführt, dafs auch diese Samen beim Keimen ein l. Ferment ausscheiden, welche die Reservekohlehydrate des Horneiweifses hydrolysieren und assimilierbar machen. Wahrscheinlich werden viele andere Samen dieses Ferment ebenfalls enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 42—44. [2/1.]; J. Pharm. Chim. [6] **9**. 104—11. 3/2.) Hesse.

Walter Busse, *Über die Bildung des Vanillins in der Vanillefrucht.* Frische Vanillefrüchte enthalten in dem Zustande, in welchem sie geerntet werden, freies Vanillin gar nicht oder nur verschwindend wenig. (Vergl. Arbb. Kais. Ges.-A. **15**. 1—113.) Dasselbe entwickelt sich erst bei der weiteren Behandlung, bei welcher Wärme zur Vanillinb. unbedingt erforderlich zu sein scheint. Da hierbei Temperaturen von 70—80°, ja noch höhere zur Anwendung kommen, könnte es scheinen, als sei die Vanillinb. nicht auf eine Fermentwirkung zurückführbar. Die Natur des Körpers, dem das Vanillin seinen Ursprung verdankt, ist bisher noch nicht aufgeklärt. Behrens hat neuerdings (Tropenpflanzer **3**. 299) gefunden, dafs der Saft frischer Blätter von Vanillepflanzen, welche in natürlichem Zustande Vanillegeruch nicht zeigen, mit verd. Schwefelsäure erhitzt, deutlich nach Vanillin riechen. Das spricht also für die Ggw. eines glucosidartigen Stammkörpers.

Durch Zufall ist Vf. in Besitz einer frischen unreifen Frucht von Vanilla pompona gekommen. Die zerquetschte Frucht, welche einen schwach krautartigen, aber nicht aromatischen Geruch hatte, wurde mit A. extrahiert, durch Bleiessig von Gerbstoffen etc. befreit, entbleit und auf dem Wasserbade bei 60° von A. befreit. Bei dieser ganzen Operation war nicht der geringste Vanillingeruch wahrnehmbar, der aber nach Zusatz von Schwefelsäure oder Behandlung mit Emulsin deutlich auftrat. Es gelang, feine Nädelchen zu isolieren, welche stark nach Vanillin rochen, deren Menge aber zu einer Identifizierung durch den F. nicht genügte.

Es ist hierdurch bewiesen, dafs das Vanillin von einem glucosidartigen Körper

abgespalten wird, ob es aber direkt oder erst durch Oxydation eines geruchlosen Zwischenprod. entsteht, mufs dahingestellt bleiben. Die B. des Vanillins in der Frucht dürfte daher sicher auf einer Fermentwirkung beruhen. Es bleibt zu erproben, ob nicht niedrigere Temperaturen, wie jetzt üblich, bei der Entw. des Vanillins angebracht sind, u. welches überhaupt die günstigsten Temperaturen für diese Operation sind. Vielleicht verdankt in ganz analoger Weise auch das *Piperonal*, das in einigen Vanillesorten steter Begleiter ist, sein Entstehen einem Glucoside. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 3. 21—25. Januar. Lab. des. Kais. Gesundheitsamtes.) Woy.

E. Hédon, *Über die Resorption der Zucker.* Vf. hat früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 778; C. **1900**. I. 52) gezeigt, dafs zwischen der diuretischen Wirkung und dem Molekulargewichte der verschiedenen Zuckerarten eine Beziehung besteht. Um ähnliche Beziehungen zwischen den Molekulargewichten und der Resorption aufzufinden, hat Vf. zunächst konz. Zuckerlsgg., 25°/₀ige, die also gegen Blut stark hypertonisch waren, Kaninchen in Darmschlingen injiziert u. nach bestimmten Zeiten die Menge des aufgenommenen W. u. des resorbierten Zuckers ermittelt. Das Verhältnis der nach 2 Stdn. sich in der Darmschlinge befindliche Flüssigkeitsmenge zu der eingeführten war beim Traubenzucker 4,5, das Verhältnis des resorbierten Traubenzuckers zum eingeführten 0,254. Bei den verschiedenen Zuckerarten wächst das erstere Verhältnis sowohl als das Resorptionsverhältnis mit sinkendem Molekulargewichte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 265—67.) Siegfried.

R. O. Neumann, *Der Einflufs gröfserer Wassermengen auf die Stickstoffausscheidung beim Menschen.* Nach den bisherigen Verss. über den Einflufs gröfserer Wassermengen auf die N-Ausscheidung im Harn ist dieselbe unter normalen Verhältnissen mehr oder weniger erhöht gefunden worden. Es ist aber noch nicht entschieden, ob die Vermehrung mit einem vermehrten Eiweifszerfall zusammenhängt oder ob dabei nur eine vermehrte Ausspülung der Gewebe stattfindet. Zur Klärung dieses Zweifels hat Vf. an sich Verss. ausgeführt. Als Resultat derselben ergab sich die Bestätigung der Anschauungen von Seegen, Oppenheim und v. Noorden, wonach die durch plötzliche erhöhte Wassereinfuhr bedingte N-Steigerung als eine vermehrte Auslaugung der Gewebe anzusehen ist. (Arch. Hyg. **36**. 248—63. Hyg. Inst. Würzburg.) Proskauer.

Manfredi Albanese, *Über die Wirkungen des 7- und 3-Methylxanthins.* Beide Methylxanthine bewirken bei Fröschen, sowohl R. temporaria, als R. esculenta, Starre der Körpermuskulatur. Während 0,01 g des Heteroxanthins, des 7-Methylxanthins, bereits für Frösche, letal ist, bewirkt dieselbe Dosis des 3-Methylxanthins nur eine leichte und vorübergehende Muskelsteifigkeit. Während Caffeïn und Theobromin bekanntlich einen ausgesprochenen Tetanus hervorrufen, tritt dieser nach Injektion der Monomethylxanthine gar nicht oder nur schwach auf. — Nach intravenöser Injektion von 0,2 g des 3-Methylxanthins pro Kilogramm Körpergewicht treten beim Hunde klonische und tonische Krämpfe auf. Während derselben hört die Atmung auf, das Herz schlägt noch kräftig und regelmäfsig weiter. Die letale Dosis für den Hund schwankt zwischen 0,3—0,4 g pro Kilogramm Körpergewicht. Beim Heteroxanthin treten keine Krämpfe ein, sondern nur Lähmungserscheinungen. Nach mittleren Gaben der beiden Monomethylxanthine nehmen die Pulsfrequenz und der Blutdruck zu, nach gröfseren bleibt die Pulsfrequenz über der Norm, während der Blutdruck nicht sehr herabgesetzt wird.

Während die beiden Methylxanthine, wie das Caffeïn und Theobromin, beim Hunde keine Vermehrung der Diurese hervorrufen, steigern sie beim Kaninchen die Harnabsonderung sehr bedeutend, namentlich das 3-Methylxanthin. — Etwa nur 0,1 der injizierten Menge der Methylxanthine erscheint unverändert im Harn wieder.

(Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 43. 305—10. 8/2. Strafsburg. Lab. f. experiment. Pharmakologie.) SIEGFRIED.

L. Lewin, *Über die Giftwirkung des Akroleïns. Ein Beitrag zur Toxikologie der Aldehyde.* Die Kenntnis der Wirkung des Akroleïns ist besonders deshalb von Interesse, weil überall, wo Fette erhitzt werden, Akroleïn entsteht, so bei der Palmölbleiche, bei welcher man das Öl über heifse Platten laufen läfst, u. bei der Fabrikation von Stearin und Glycerin. Vf. hat zu seinen Unterss. Akroleïn benutzt, das nach A. WOHL und L. NEUBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1352; C. 99. I. 1272) durch Destillation von Glycerin mit Borsäureanhydrid dargestellt war. Beim Menschen greift das Akroleïn die Schleimhäute stark an und ruft unangenehme Beschwerden der Atmungsorgane und bei längerer Einw. Katarrh der hinteren Rachenwand, der Kehlkopf- und Bronchialschleimhaut hervor. Das Akroleïn wirkt nur sehr wenig antiseptisch.

Subkutane Einspritzung von Akroleïn bewirkt bei Fröschen zunächst Abnahme der Zahl der Herzkontraktionen und dann, wie die Vergiftung mit Digitalis, starre Ventrikelkontraktion. Kaninchen wurde Akroleïn teils subkutan eingespritzt, teils durch die Atmungsluft beigebracht. In beiden Fällen rief es Reizung der Luftwege, Dyspnoe und Lungenentzündung hervor. Injiziertes Akroleïn wird zum Teil unverändert durch die Lungen ausgeschieden. — Zum Nachweis des Akroleïns, sowie mehrerer anderer *Aldehyde* empfiehlt Vf. folgende Rk., deren Empfindlichkeitsgrenze in einer Verdünnung des Akroleïns von 1 : 2500 Wasser noch nicht erreicht wird, während sie beim Acetaldehyd noch weit über 1 : 10 000 W. liegt. Giebt man zu der Mischung eines Tropfens Piperidin mit einem Tropfen einer Lsg. von Nitroprussidnatrium eine Spur der wss. Akroleïnlsg., so entsteht eine Blaufärbung, die durch Zusatz von Eg. in Blaugrün u. durch Ammoniak in Violett übergeht. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 43. 351—66. 8/2. Berlin. Pharmakol. Lab. von LEWIN.) SIEGFRIED.

Johannes Bock, *Über die Wirkung des Caffeïns und des Theobromins auf das Herz. Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Gifte auf das isolierte Säugetierherz II.* Caffeïn u. Theobromin wirken auf das isolierte Herz in gleicher Weise. Sie rufen eine erhöhte Pulsfrequenz hervor, u. zwar schon in sehr kleinen Mengen, und verringern die Elastizität der Herzmuskulatur, so dafs das Pulsvolum des Herzens abnimmt. Nach gröfseren Dosen sinkt regelmäfsig der Blutdruck. Werden kleine Dosen Caffeïn Kaninchen injiziert, so beobachtet man häufig eine Verminderung der Pulsfrequenz. Diese Verminderung ist die Folge einer Reizung des Vaguszentrums. Ebenso wird das Steigen des Blutdruckes infolge von Injektion von Caffeïn bei Tieren durch eine Erregung des vasomotorischen Zentrums, wodurch eine starke Zunahme des Widerstandes im Gefäfssystem entsteht, hervorgerufen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 43. 367—99. 8/2. Kopenhagen. Pharmakologisches Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

Heinrich Winterberg, *Über die Wirkung des Nikotins auf die Atmung nebst einem Anhange über die Wirkung des Nikotins auf den Kreislauf.* Nach Injektion von 0,01 g Nikotin bei weifsen Mäusen entstehen fast momentan allgemeine tonisch-klonische Krämpfe, u. die Atmung steht in Exspirationsstellung still. Schon Dosen von 0,001 g sind meist tödlich. Nach wesentlich kleineren Gaben wird die Atemfrequenz, die bei den Mäusen schon physiologisch 150—200 Respirationen in der Minute beträgt, um das Drei- bis Vierfache gesteigert. Je nach der Gröfse der Dosis wirkt das Nikotin entweder nur erregend auf die Atmung oder zuerst erregend u. dann lähmend oder schliefslich nur lähmend. Beim Kaninchen (1500 g Körpergewicht) war die kleinste, noch deutlich wirksame Einzeldosis 0,05 mg. Sofort nach der Injektion tritt eine 2—5 Sekunden dauernde Phase der Abflachung der einzelnen

Atemzüge mit einer wesentlichen Frequenzzunahme derselben ein. Hierauf folgt eine Periode der Schnell- und gleichzeitigen Tiefatmung. In dieser zweiten Phase treten häufig starke tonischklonische Krämpfe der Gesamtmuskulatur ein. Während der ersten Periode sinkt der Blutdruck, während der zweiten steigt er. Die Krampfanfälle bedingen oft ein steiles Ansteigen der Blutdruckkurve. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **43**. 400—34. 8/2. Wien. Inst. f. allg. u. exp. Pathologie.) Siegfried.

M. Elfstrand, *Beobachtungen über die Wirkung einiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe, verglichen mit derjenigen des Äthers, und über das Verhalten der Vaguserregbarkeit während der Narkose.* Auf Frösche wirken *Pentan*, *Pental* und *Cyklopentadien* ebenso wie Ä. narkotisierend. Die Narkose trat am schnellsten bei Ä. ein, dann bei Pental, Cyklopentadien und Pentan. Das Cyklopentadien wirkt aufserdem auf die Muskeln ein, indem es bei längerer Einw. totale Muskelstarre hervorruft. Durch Einatmen der KW-stoffe werden auch Säugetiere schneller oder langsamer narkotisiert. Die Atmung wird sofort nach Beginn der Inhalationen verlangsamt u. vertieft. Ebenso wirken diese KW-stoffe bei subkutaner Injektion narkotisierend. Sie setzen sämtlich beim Kaninchen den Blutdruck herab, und zwar mehr als Ä.

Durch die Narkose mit diesen KW-stoffen wurde der Effekt der elektrischen Vagusreizung gegenüber der Norm mehr oder weniger herabgesetzt. Die Reizung rief keinen Herzstillstand mehr hervor. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **43**. 435—55. 8/2. Leipzig. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) Siegfried.

Gärungschemie und Bakteriologie.

S. M. Babcock u. **H. L. Russell**, *Galaktase, das der Milch eigentümliche proteolytische Ferment, seine Eigenschaften und seine Wirkung auf die Proteïde der Milch.* (Schlufs von S. 508.) Im vorliegenden Teile der Abhandlung berichten Vff. über ihre Verss., das Fortschreiten der Zers. des Milchstickstoffes unter der Einw. der erwähnten Enzyme festzustellen, u. führen das Digestionsverhältnis in graphischer Darst. vor. — Die Differenzierung der Enzyme läfst sich sicher durch die gebildeten Zersetzungs-(End-)prodd. vornehmen. Die Galaktase unterscheidet sich von dem Trypsin dadurch, dafs sie, selbst in den früheren Digestionsstadien, NH_3 bildet, während Trypsin in der Milch in keinem Stadium eine wahrnehmbare Menge dieser Substanz erzeugt. Galaktase ähnelt in dieser Beziehung mehr den von verschiedenen peptonisierenden Bakterien stammenden Enzymen. Von Bac. subtilis und von zwei Spezies von Bakterien, die sich in unvollkommen sterilisierter Milch fanden, ist die Galaktase zu unterscheiden durch die gleichförmige Verteilung des N in den „verschiedenen Klassen" von Verdauungsprodd., wie Albumosen, Peptone, Amide und NH_3. Den Unterschied zwischen Galaktase und anderen proteolytischen Enzymen — nicht allein wegen des Charakters u. Betrages der hervorgebrachten Zersetzungsprodd., sondern auch insofern er durch den Einflufs dieser Faktoren bestimmt wird —, beweist die spezifische Natur dieses „inhärierenden Milchfermentes". Die enge Beziehung, welche man zwischen der Wirkung der Galaktase in der Milch und dem normalen Reifen des Cheddarkäses bezüglich der Art der gebildeten Zersetzungsprodd. bemerkt, und ihr Verhältnis zu einander sehen Vff. als Beweis an, dafs diese beiden Vorgänge durch das gleiche Agens hervorgebracht werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 79—88. 3/2. Wisconsin. Agr. Exp. Stat.) Proskauer.

Scheurlen, *Die Verwendung der selenigen und tellurigen Säure in der Bakteriologie.* Um den Milzbrand unter Luftabschlufs zum reichlichen Wachstum zu bringen, versuchte Vf. als Zusatz zum Fleischpeptonagar 1—3 Ösen einer 2°/₀ig. wss. Lsg. von Natriumselenit. Die Kolonien, nicht blofs der Milzbrandbakterien, sondern aller

Bakterien, die Vf. untersuchte, färbten sich durch das reduzierte Selen mehr oder weniger intensiv rot; unter dem Mikroskop sah man entweder das Selen um die Bakterien dicht herum gelagert, oder die Bakterien zeigten deutliche Körnung, woraus zu schließen ist, daß die Spaltung des Selenits in körniges Selen und O in den Bakterien selbst stattfindet. Jedoch vermochte die selenige S. den Sauerstoff der Luft nicht zu ersetzen. In ähnlicher Weise verhielt sich tellurige S., so daß beide geeignet erscheinen, das Reduktionsvermögen der Bakterien zu veranschaulichen. Bei Verwendung von telluriger S. färbten sich die Bakterien schwarz. (Z. Hyg. **33**. 135 bis 136. Hyg. Lab. Kgl. württemb. Medizinalkolleg.) PROSKAUER.

Ad. Klett, *Zur Kenntnis der reduzierenden Eigenschaften der Bakterien.* Auf Veranlassung von SCHEURLEN (s. vorstehendes Referat) hat Vf. Unterss. über die Reduktionskraft der Bakterien mit Hilfe der selenigen, tellurigen, phosphorigen und schwefligen S. angestellt; dazu benutzte er 27 Arten von Bakterien u. daneben auch Schimmelpilze. Das Natriumselenit und -tellurit wurden durch wachsende Bakterien zu metallischem Se und Te reduziert u. erwiesen sich besonders geeignet, die reduzierenden Eigenschaften der Bakterien zu demonstrieren. Es bestehen zwar Unterschiede bezüglich der Intensität der Reduktion zwischen den einzelnen Bakterienarten; im Prinzip ist aber sämtlichen Bakterien eine reduzierende Kraft zuzuschreiben. Die Intensität der Reduktion ist im allgemeinen proportional der Wachstumsintensität. Die Reduktionswirkung der Bakterien wird von der Bakterienzelle und nicht von ihren Stoffwechselprodd. geleistet. Der bei der Reduktion frei werdende O vermag nicht, bei anaërober Züchtung aërober Bakterienarten den Luftsauerstoff zu ersetzen. Der Zusatz von Natriumselenit und Natriumtellurit begünstigt das Wachstum der anaëroben Bakterien nicht, und besteht zwischen aëroben und anaëroben Arten bezüglich ihres Verhaltens diesen beiden Salzen gegenüber kein prinzipieller Unterschied. — Die genannten beiden Salze, sowie Natriumsulfit, beeinflussen weder die Fortpflanzungsfähigkeit der Bakterien im allgemeinen, noch beeinträchtigen sie in nennenswertem Maße die Virulenz der Bakterien, speziell des Milzbrandes u. des Mäusetyphus. (Z. Hyg. **33**. 137—60. Hyg. Lab. Kgl. württemberg. Medizinalkolleg.) PROSKAUER.

Albrecht Burchard, *Beiträge zur Kenntnis des Ablaufes und der Gröfse der durch Mikrococcus ureae liquefaciens bewirkten Harnstoffzersetzung.* Innerhalb 72 Stdn. vermehrte sich der genannte Mikrococcus in unverdünntem Harn sehr stark, und es trat dabei eine meßbare Zers. des Harnstoffes ein, die sofort aber in den nächsten Tagen wieder herabging, während gleichzeitig die Zahl der Harnstoffspalter sich verminderte. Vf. folgerte zunächst, daß letzteres wahrscheinlich durch das entstandene NH_3 verursacht sein könnte, welches das Wachstum der Mikrokokken hemme. Verd. Harn unterhielt das Wachstum und damit die Zers. des Harnstoffes viel länger, obwohl die zersetzte Harnstoffmenge mit der Dauer des Vers. abnahm. Das Resultat, daß bei besserem Wachstum die Gesamtleistung der Harnstoffspalter eine viel geringere war, scheint durch eine offenbar der Verdünnung zuzuschreibende Verschlechterung des Nährmateriales verursacht zu werden. Das gebildete NH_3 allein konnte jedoch hieran nicht schuld sein. Wurde nämlich dem Harn zur Bindung des NH_3 Magnesiumphosphat zugesetzt, so ging im unverd. Harn eine ganz erhebliche Mehrzersetzung von Harnstoff vor sich, im verdünnten Harn änderte sich das Verhältnis kaum gegen früher. Aber in letzterem war die Keimzahlvermehrung u. die Dauer derselben größer, als bei den Verss. mit unverdünntem Harn. Der verdünnte Harn scheint sonach ein schlechteres Nährmedium für den Mikrococcus ureae liq. zu sein, als der unverdünnte. Die Ggw. von Magnesiumphosphat in diesem steigerte die Fähigkeit der Keime, Harnstoff zu spalten. Aber die angewandte Menge des Salzes reichte nicht annähernd aus, das gebildete NH_3 zu binden; es war durch die

intensive Zersetzung des Harnstoffes so viel NH_3 gebildet worden, daſs man höhere Alkaleszenzgrade erhielt, als bei den Verss. mit Harn ohne Zusatz von Phosphat. Auch durch den Zusatz von Gips, der das Ammoniumcarbonat in Sulfat überführte, die Alkaleszenz aber abschwächte, wobei alles NH_3 in Lsg. blieb, lieſs sich feststellen, daſs NH_3 kein Gift für den Harnstoffspalter sein kann, wie Vf. dies eingangs annahm. Als wesentliches Ergebnis der Verss. muſs man das betrachten, daſs gezeigt wurde, in welch' hohem Grade durch Konzentration des Nährmittels und durch bestimmte Salze das Wachstum und die Harnstoff spaltende Thätigkeit des Mikrococcus ureae liq. beeinfluſst werden kann. Vf. berechnete, daſs die mittlere Zersetzungsgröſse für 1000 Keime in einer Stunde ungefähr 0,000 03—0,0002 mg Harnstoff betrug. (Arch. Hyg. **36**. 264—84. Hyg. Inst. Rostock.) PROSKAUER.

Georg Michaelis, *Beiträge zur Kenntnis der thermophilen Bakterien.* Vf. hat aus Brunnenwasser thermophile Bakterien isoliert, von denen er vier verschiedene Arten feststellen konnte: *Bac. thermoph. aquat. liq.*, *Bac. thermoph. aquat. liq. aërobius*, *Bac. thermoph. aquat. chromogenes*, *Bac. thermoph. aquat. anguinosus.* Sie sind schlanke Stäbchen, 2—4 μ groſs, mit Sporenbildung und Eigenbewegung begabt u. liefern keine Indolreaktion. Sie greifen, mit Ausnahme von Bac. thermoph. aquat. liq. aërobius, der weder Trauben-, noch Milchzucker vergärt, wohl die erstere Zuckerart, aber nicht die letztere an. Drei Bacillen sind fakultativ anaërob, der Bac. thermoph. aquat. liq. aërobius obligat aërob. Ihr Wachstumsoptimum liegt bei 50—60°, bei 37° wachsen sie höchstens sehr schwach. (Arch. Hyg. **36**. 285—93. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Laurenz Kedzior, *Über den Einfluſs des Sonnenlichtes auf Bakterien.* Der Vf. stellte fest, daſs das Sonnenlicht nicht nur bei Ggw. von O, sondern auch in einer H-Atmosphäre bakterientötend wirken kann. Der Grund, warum die Einw. des Sonnenlichtes auf Bakterien, die in einer Fl. suspendiert sind, langsamer vor sich geht, als bei Plattenkulturen, dürfte darin zu suchen sein, daſs sie in ersterem Falle nicht so gleichmäſsig verteilt sind, wie in letzterem. Als ziemlich unbedeutend erwies sich der Einfluſs des Sonnenlichtes auf Fluſs- und Kloakenwasser, wie auf Gartenerde. Die chemisch wirksamen Sonnenstrahlen werden von Sand u. Gartenerde je nach ihrer Farbe in verschiedenem Grade zurückgehalten. Zum Durchdringen einer 2 mm dicken Sandschicht benötigten sie 5 Min., während die gleiche Lichtmenge zum Hindurchtreten durch eine ebenso dicke Schicht Gartenerde 15 Minuten brauchte. Als Maſs der hindurchgetretenen Lichtmengen betrachtet Vf. die Menge des auf photographischem Papiere reduzierten Silbers. Nach ihrem Hindurchtreten durch Erdschichten ist die Einw. der chemisch wirksamen Strahlen auf Bakterien eine sehr geringe, da erst nach 4—5 Stdn. langem Hindurchtreten durch 2 mm dicke Erdschichten eine Verminderung der Kolonien, welche sich auf dem mit schwarzem Papiere nicht umhüllten Teile der unterhalb der Erdschicht befindlichen Petrischalen befanden, eingetreten war. (Arch. Hyg. **36**. 323—33. Hygien. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Bienstock, *Untersuchungen über die Ätiologie der Eiweiſsfäulnis.* (Arch. Hyg. **36**. 335—89. Mülhausen i/E. — C. **1900**. I. 212.) PROSKAUER.

M. W. Beijerinck, *Über die Wirkung des Benzylsenföls auf das Wachstum des Kahmpilzes.* Vf. berichtigt seine früher gemachte Angabe (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **5**. 425; C. **99**. II. 259) über die Natur des Öles der Kapuzinerkresse dahin, daſs er sich durch die Unterss. von H. TER MEULEN überzeugt habe, das betr. Öl sei nicht, wie er nach der biolog. Wirkung annahm, Oxybenzylsenföl, sondern vielmehr Benzylsenföl, so daſs GADAMER's Angaben stimmen. — Sowohl Kapuziner-, wie Gartenkresse (Lepidium sativum) enthalten das gleiche Glykosid, welches — wie

Gadamer richtig fand — mit Myrosin gewöhnliches Benzylsenföl abspaltet. Ter Meulen hat ferner auf Veranlassung des Vf.'s festgestellt, dafs die Wirkung dieses „natürlichen Öles" auf das Wachstum der Mycoderma identisch mit dem synthetisch dargestellten Benzylsenföl ist. 1 mg beider Präparate reicht aus, um das Wachstum des Kahmpilzes in 100 ccm Bier zu verhindern. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6.** 72. 3/2. [22/12. 1899.].) Proskauer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Thomann, *Untersuchungen über den gegenwärtigen Stand der Frage der Verunreinigung der Limmat durch die Abwässer der Stadt Zürich.* Die Unterss. erstreckten sich auf die Frage, wie stark die Verunreinigung der Limmat jetzt ist, in welchem Mafse eine Selbstreinigung heute noch stattfindet, und wie weit sich event. das Gebiet derselben stromabwärts ausgedehnt habe. Von der Einmündungsstelle der Kanalisation in die Limmat wies der Keimgehalt der letzteren flufsabwärts bis 15 km unterhalb der jetzigen Einmündungsstelle der Siele der Stadt Zürich mit wenigen Ausnahmen stetig eine Abnahme auf, dann aber in Wettingen wieder eine Zunahme, die mit der besonderen Beschaffenheit des Flufsbettes im unteren Teil des Untersuchungsgebietes im Zusammenhang stehen dürfte. (Z. Hyg. **33.** 1—35. Bakter. Lab. eidgen. Polytechn. Zürich.) Proskauer.

A. Pfuhl, *Über das Schumburg'sche Verfahren zur Wasserreinigung.* Zum Sterilisieren des Trinkwassers benutzt Schumburg (Dtsch. med. Wchschr. **23.** 145; C. **97.** I. 713) Bromwasser, dessen Überschufs nach vollendeter Wirkung mit NH_3 oder einer Mischung von Natriumsulfit u. Natriumcarbonat abgestumpft wird. Vf. hat das Verf. mit verschiedenen WW., die mit Cholera- oder Typhusbacillen oder Staphyloc. pyogenes aureus von ihm infiziert waren, nachgeprüft. Die Resultate waren günstige. Zur Erreichung einer sicheren Abtötung aller in Frage kommenden pathogenen Keime ist, nach Zusatz des Broms nach Schumburg's Vorschrift, ein sehr sorgfältiges Umrühren des Gemisches erforderlich. Die Auflsg. des Neutralisationsgemisches mufs in W. geschehen, das vorher mit Brom sterilisiert worden war. (Z. Hyg. **33.** 52—88. Hannover.) Proskauer.

M. Mansfeld, *Bericht über Fälschungen, welche vom 1/9. 1898 bis 31/8. 1899 in Österreich-Ungarn beobachtet worden sind.* (Vergl. C. **99.** I. 535.) Von 1028 Proben wurden 349 = 34% beanstandet. *Branntweine.* Unter der Bezeichnung *„Konzentrierter Kognak"* kommt ein Präparat in den Handel, das zur Bereitung einer gut verkäuflichen Ware mit verd. A. verschnitten werden soll. Es ist lediglich eine parfümierte und gefärbte Essenz. Eine Probe *Rum* hatte einen Zusatz von denaturiertem Branntwein erfahren, was durch die Ggw. von Phenolphtaleïn und Pyridinbasen erwiesen wurde. Verfälschungen von Trinkbranntweinen glaubt Vf. stets durch eine Vereinigung der chemischen Analyse mit Kostproben auffinden zu können. *Brot.* Zwei Proben wurden wegen zu hohen Wassergehaltes, 42 und 44,3%, beanstandet. Der bittere Geschmack einer anderen Probe rührte von Brandsporen her, eine andere Probe enthielt Taumellolch. Zwei Proben *Nährbrot* aus Kleber ohne Mehl, von Fromm & Co., hatten folgende Zus.: 28,7% W., 4,2% Asche, 24,2% Fett, 12,9% Stickstoffsubstanz, 15,8% Kohlehydrate, 5,1% Holzfaser, 9,1% stickstofffreie Extraktstoffe, 1,58% Phosphorsäure. Die zweite Probe hatte 31,6% W., 2,8% Asche, 31,0% Fett, 12,5% Stickstoffsubstanz, 11,6% Kohlehydrate, 3,9% Holzfaser, 6,8% Extraktstoffe, 1,12% Phosphorsäure. Das Fett hatte die Jodzahl 87,5, die Verseifungszahl 184,3, Refraktometeranzeige 63,5 bei 25°. Von der Stickstoffsubstanz waren 8,66% = 67,3% des Stickstoffs verdauliches Eiweifs, 1,47 = 11,4% lösliche Stickstoffverbb.

und 2,74 % = 21,3 % Nukleïn. Zwei Proben *Eiernudeln* und Makkaroni waren mit Teerfarbstoffen gefärbt und ohne Eier gemacht. *Butter.* Dem Vernehmen nach soll in Wien alte Butter aufgekauft, umgeschmolzen u. dann als österreichische Gebirgsbutter in den Handel gebracht werden. Eine Schmelzbutter mit der Meisslzahl 24,3, der Verseifungszahl 224,8 u. der Refraktometeranzeige 45 bei 40° C. gab mit WELLMAN's Reagens eine starke Rk., wurde aber gleichwohl nicht beanstandet. Eine andere Probe enthielt Cottonöl u. Schweinefett, eine weitere außerdem noch Sesamöl. Von 50 Proben *Kakao u. Schokolade* wurden 15 beanstandet, meist wegen eines 10 % übersteigenden Mehlzusatzes, teilweise auch wegen Ggw. fremder Fette, wie Margarine und Kokosfett, oder eines Schalenzusatzes. Eine Probe *Tomatenkonserve* war mit Teerfarbstoff aufgefärbt, eine Probe *Bohnen* enthielt 33 mg Cu pro kg. *Konservierungsmittel.* „*Servatos*", ein Konservierungsmittel für Milch und Butter, war ein Gemisch von Natriumdicarbonat, Borsäure u. Benzoësäure. Ein Präparat zum Haltbarmachen von Fetten bestand zu $^2/_3$ aus kryst. Natriumsulfat und zu $^1/_3$ aus einem Gemisch gleicher Teile Thonerdehydrat, Natriumdicarbonat u. Benzoësäure. Ein Konservierungsmittel für Eier war unreines Kaliumsalicylat. „*Eiermayol*" ist reiner Methylalkohol. „*Präservin*" eine 30 %ige Formaldehydlsg. „*Mayol*" Borsäure und Formaldehyd, „*Conserva*" enthielt Borsäure und schweflige S. *Farbstoffe.* Von 50 Proben wurden 15 beanstandet. Namentlich zu Zuckerwaren werden Teerfarbstoffe verwendet, gegen deren Gebrauch, so lange sie unschädlich sind, nichts einzuwenden ist. Eine als „*Neubraun*" bezeichnete Farbe enthielt Arsen, eine andere Farbe derselben Fabrik Zinn. Mehrfach traten Bestrafungen wegen Färbens von Wurstwaren ein, eine *Salami* war mit Karmin gefärbt, eine andere war ranzig, ihr Fett hatte 39,2 Ranziditätsgrade. Eine Brauselimonade war durch Bacillus viscosus fadenziehend.

Von 39 *Gewürz*proben waren 21 verfälscht. Gemahlener *Pfeffer* enthielt Mehl, Mais, Sago, Olivenkerne und Nufsschalen. *Zimmt* enthielt Gerstenmehl und Hirse, *Safran* in 2 Fällen Baryt. Ein *Safranersatz* bestand aus Safran, Saflor und einem Farbstoff, *Fenchel* enthielt Thon. „*Seybold's Pfefferin*" besteht aus 62,6 % Seesalz 16,4 % Salpeter, Pfeffer, Paprika, Majoran nebst anderen Pflanzenstoffen, ist durch Curcuma gefärbt und mit Citronen und Muskatöl parfümiert. 4 Sorten *Matta* erwiesen sich als 1. Holz- u. Rindenmehl mit 8,84 % Asche, 2. verkohlte vegetabilische Substanzen mit Sago und Reiskörnerner, 9,48 % Asche, 3. Taumellochsamen mit 8,92 % Asche, 4. Haselnufsschalen ohne weiteren mineralischen Zusatz. Derartige Prodd. müfsten energisch unterdrückt werden. Zwei Proben *Honig* enthielten 0,78 % Leim. *Kaffeesurrogate.* „*König's Malzkaffee*" ist nur gedörrte Gerste, kein Malz, „*Nektarkaffee*" besteht aus Kaffee, Feigen und Gerste, „*Russischer Sparkaffee*" aus Kaffee, Rüben, Cichorien, Feigen, „*Triester Fruchtkaffee*" aus Kaffee, Feigen, Cichorie, Gerste und Leguminosen, „*Militärfruchtkaffee*" aus Zucker, Feigen und Lupinen. Von 89 *Mehl*proben wurden 26 beanstandet. Roggenmehl enthielt mehrfach Maismehl, andere Mehle enthielten Taumellolch und Milben oder waren aus schon gekeimtem und muffigem Getreide hergestelt. *Speisefette.* Der Gebrauch von Kokosfett nimmt stetig zu. „*Kunerol*" ist reines Kokosfett, „*Kunerat*" eine Mischung von Kokosfett u. Palmöl, es könnte leicht als Ersatz der Kakaobutter dienen. Mehrere *Thee*proben waren bereits einmal aufgebrüht, sie enthielten statt 52—55 % der Asche in wasserlöslicher Form nur 20—25 %, ebenso war auch die Extraktausbeute vermindert.

Zwei Proben gebleichten *Bienenwachses* mit erhöhten Säurezahlen erwiesen sich als schwefelsäurehaltig. Von 175 *Wein*proben wurden 62 beanstandet, meist wegen Verschnittes, einige waren reiner Kunstwein oder enthielten Zusätze von A., Glycerin, Saccharin, oder waren essigstichig und kahmig. Konservierte *Eier* enthielten keine schädlichen Substanzen. Nach einem patentierten Verf. werden Eier durch Einlegen in eine Salzlsg. konserviert, welche die gleiche Konzentration hat, wie die im Ei gel. Salze. „*Malzbäderessenz*" war ein schwacher Malzauszug. Ein Präparat zum Gla-

sieren von Kaffee bestand aus Schellack u. Kolophonium. Vf. erklärt eine derartige Glasur für unzulässig. Ein *Weinklärmittel* französischen Ursprungs bestand aus 85% Leim (nicht Gelatine!), 4% Tannin, 10% Gips und 1% Alaun. Ebenso unstatthaft ist ein Schnellklärmittel für Branntweine, aus zwei Teilen bestehend, einer konz. Lsg. von Aluminiumsulfat und einem Gemisch von Ätzbaryt und Gelatine. Beide Teile sollen nacheinander der zu klärenden Fl. zugesetzt werden. Ein weiteres Klärmittel bestand aus breiförmigem Thonerdehydrat, das mit 1% Sulfat und 0,5% freier Schwefelsäure verunreinigt war. (Rev. intern. falsific. **13**. 3—10. Januar und Februar. Lab. des Österreichischen Apothekervereins. Wien.) WOY.

Jules van den Berghe, *In Belgien beobachtete Fälschungen.* (Vergl. C. **99**. I. 536.) Fälschungen von Düngemitteln sind auf ein Minimum gesunken, dank der strengen Kontrolle. 8% der Natronsalpeter- und 5% der Ammonsulfatproben waren mit Kainit, NaCl, Sand gemischt. Eine Probe KCl enthielt 26,9% Seesand. Von 121 Leinkuchenproben waren 15 aus nicht genügend reiner Saat geschlagen, 4 hatten einen geringen Beisatz von gemahlenen Arachisschalen, 1 Probe enthielt 20—25% Hanfkuchen. Neu sind die als „*Samuelson-Kuchen*“ bezeichneten Kuchen amerikanischen Ursprungs. Sie sind eiförmig, 4,5 kg schwer, grünlich gelb gefärbt, von angenehm aromatischem Geruch und werden vom Vieh sehr gern genommen. Sie bestehen aus Maismehl, Reisfuttermehl, Baumwollsaatmehl u. sind mit etwas Anisöl parfümiert. Sie enthalten 10—14% W., ca. 11% Fett, 18% Proteïn, darunter 2% Amide, 12,8% leicht verdauliche Proteïne und 3,7% Nukleïn. Ferner 0,5% Maltose, ca. 15% Stärke, 30% sonstige stickstofffreie Extraktstoffe, 4,6—5,6% Holzfaser und 6,2% Asche. Eine Probe Cichorie bestand aus 60% Cichorie und 40% gedörrtem Kaffee. Eine Probe Weizenmehl mit nur 6,5% Kleber war nicht backfähig. (Rev. intern. falsific. **13**. 10—11. Januar u. Februar. Lab. agric. provinc. à Roulers.) WOY.

Fälschungen, *welche vom 1/10. 1897 bis 30/7. 1898 in den Vereinigten Staaten beobachtet worden sind.* Untersucht wurden 10797 Proben. Von 6247 *Milch*proben wurden 1906, also genau wie im vorigen Berichte (C. **99**. I. 536) 31,5% beanstandet. 41 Proben enthielten Konservierungsmittel, 37 waren aufgefärbt, meist um eine Wässerung zu verdecken, davon 29 mit Annatto, 6 mit Karamel und 2 mit Anilinorange. Zur Konservierung von Milch wird in steigendem Maſse Formaldehyd verwendet. Ein als *Preservalin* bezeichnetes Präparat war eine 2,3%ige Formaldehydlsg., von welcher 2 ccm auf ein Quart Milch genommen werden sollen. Bei dieser Verdünnung von 1 : 22000 hält sich Milch, die sonst nach 2 Tagen sauer ist, 4 Tage lang. Ein anderes Präparat gleichen Namens war reine Salicylsäure. Eine Milchprobe, welche Vergiftungserscheinungen hervorgerufen hatte, enthielt Tyrotoxin. Die Fettbestimmungen werden nach BABCOCK ausgeführt. Von 48 Proben kondensierter Milch waren 18 aus Magermilch hergestellt. Eine solche Probe, Marke DEWEY, hatte 0,75% Fett. Von 337 Proben *Butter* enthielten zwei Margarine. *Gemüsekonserven* waren vereinzelt mit Kupfersulfat gefärbt oder enthielten Spuren Blei von der Lötung her. *Sardinen* in Mostrichsauce enthielten beträchtliche Mengen Zinn infolge Korrosion der verzinnten Wände. In einer 1/2 kg-Büchse wurden 0,376 g, in einer 1/4 Pfundbüchse 0,072 g metallisches Zinn gefunden. Eine *Tomaten*konserve war durch Salicylsäure haltbar gemacht. Von 157 *Kaffee*proben waren 15 verfälscht. Eine Probe enthielt 90% Erbsen, Weizen, Erbsenschale, Cichorie, alles in gedörrtem Zustande. Einmal waren Holz- und Rindenmehl, sowie Holzkohle zugesetzt. Die *Kaffeesurrogate* entsprachen in ihrer Zus. meist den Angaben der Etiketten. Zur Prüfung der *Emaille* von Kochgeschirren wurde sie mindestens eine halbe Stunde mit konz. Schwefelsäure gekocht. Arsen wurde in keinem Falle aufgefunden. Sechsmal von 15 Proben Geschirr war die erhaltene Lsg. auch Sb-frei, in neun Fällen wurden wägbare Mengen Sb erhalten. Bei küchenmäſsigem Gebrauch dürfte aber

niemals Sb in Lsg. gehen. Von 89 Proben *Zuckerwaren* enthielten 3 Bleichromat, aber in so geringer Menge, dafs an eine Verunreinigung des eigentlichen Farbstoffes gedacht werden mufs. Von 392 Proben *Cremor tartari* waren 19 verfälscht. Eine Probe enthielt 70% Maismehl u. Gips, eine andere Alaun u. Kalkphosphat. Unter 145 *Mehl*proben enthielten 5 geringe Mengen Maismehl, von 38 Proben *Schweineschmalz* 2 Kottonöl. Von 50 Proben *Ahornzucker* waren 5 Proben ganz oder teilweise Zuckerrohrzucker. Für *Weinessig* ist ein Minimum von 4,5% Essigsäure und 2% Extrakt vorgeschrieben. Von 62 Proben entsprachen 33 diesen Bestimmungen nicht.

Von 219 Proben *Zimmt* waren 16 verfälscht, eine enthielt 90% Weizen, Holzkohle und Curcuma, eine andere nicht weniger als sechs verschiedene Beimengungen, und zwar Weizen, Mais, Nufsschalen, Curcuma, Pfeffer und Senf. Eine Probe *Cayennepfeffer* enthielt 55% Reis, Weizen und Curcuma, eine andere aufserdem Fruchtkerne, Campecheholz und Buchweizen. Von 294 Proben *Gewürznelken* waren 35 verfälscht, darunter eine mit 70% Erbsen und Erbsenschalen. Von 209 Proben *Ingwer* waren 27 verfälscht. Eine Probe bestand ausschliefslich aus Curcuma, Weizen und Buchweizen, andere enthielten Reis und Sägespäne. *Mostrich* wird stark verfälscht. Von 293 Proben waren es 94, eine mit 80% Reis, Weizen und Curcuma, andere mit Maismehl. Eine Probe *Muskatnufs* enthielt Nufsschalen. Von 387 *Pfeffer*proben waren 37 verfälscht, eine mit 70% Buchweizen, Nufsschalen u. Curcuma.

Eine grofse Zahl von *Kochpulvern* enthielt Alaun. *Boulogner Würstchen* waren mit Bismarckbraun gefärbt. *Getrockneter Dorsch* wird mit Borsäure konserviert. Von getrockneten *Äpfelscheiben* enthielt nur eine Probe Zink. Zu *Vanille* wird vielfach Cumarin genommen. *Ananasextrakt* war eine alkoh. Lsg. von Amylbutyrat. *Limonadenkrystalle* bestanden meist aus Zucker und Citronensäure, eine Probe enthielt Terpentinöl. Eine Probe *Pfeffergurken* enthielt freie Schwefelsäure. (Rev. intern. falsific. **13.** 11—15. Januar und Februar. Sanitätskommission in Boston-Massachusetts.) WOY.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. W. Clarke und **G. Steiger**, *Einwirkung von Chlorammonium auf Analcim und Leucit.* Vor Kurzem (C. **99.** II. 840) zeigten die Vff., dafs Analcim, mit Chlorammonium erhitzt, einen Teil seines Natriums abgiebt und Ammonium aufnimmt. Analcim von Neuschottland mit der Zus. 1. verlor sein W. folgendermafsen: bei 100° 0,13, 180° 0,75, 260° 2,44, 300° 1,28, 350° 1,76, in der Rotglut 2,03, im ganzen 8,39%. Aus dem Pulver gingen nach 15 Minuten langem Kochen mit 25%iger Natriumcarbonatlsg. 0,45% SiO_2 in Lsg., nach dem Glühen auch nur 0,57%. Wurde das Pulver in der früher beschriebenen Weise mit der vierfachen Chlorammoniummenge im offenen Tiegel bis 350° erhitzt, so wurden von dem ausgewaschenen Rückstand 2,03 bis 2,36% Ammonium zurückgehalten, während 5,07 bis 6,10% Na_2O in Lsg. gingen. Durch länger andauerndes Erhitzen wurde die Rk. ungünstig beeinflufst. In einer zweiten Versuchsreihe wurde die nämliche Mischung 4—11 Stunden in einer geschlossenen Röhre auf 350° erhitzt. Wurde alsdann aus dem Röhreninhalt durch W. das Natrium- u. Ammoniumchlorid entfernt, so hatte der Rückstand die Zus. 2., büfste in 14 Tagen über Schwefelsäure nur 0,08% seines Gewichtes ein, blieb bei 300° unverändert und begann sich bei 350° unter Ammoniumverlust zu zersetzen. Betrachtet man das Na_2O dieses Rückstandes als von nicht verändertem Analcim herrührend und bringt entsprechende Mengen in Abzug, so kommt man auf die Formel $NH_4AlSi_2O_6$, d. h. es liegt ein Analcim vor, dessen Natrium durch Ammonium ersetzt worden ist. — Bei dem oben beschriebenen Vers. im offenen Tiegel hat sich eine Mischung eines Ammoniumaluminiumsilikates mit Chlornatrium gebildet,

welche Substanzen durch W. getrennt werden können. Treibt man in diesem Falle, statt auszuwaschen, das Erhitzen weiter bis zu voller Rotglut, so bildet sich wieder Chlorammonium, und wird der ursprüngliche molekulare Gleichgewichtszustand hergestellt. Was das in dem Tiegel entstandene Prod. anlangt, so dürfte es also nicht, wie früher angenommen, eine intermediäre Verb. sein, sondern ein Gemisch.

Bei der großen Verwandtschaft zwischen Analcim und Leucit lag es nahe, bei letzterem die nämlichen Rkk. zu erwarten. Thatsächlich entstand aus dem Leucit des Vesuvs mit der Zus. 3. im geschlossenen Rohr der Ammoniumleucit 3b. Der Vers., diesen Ammoniumleucit in einen Calciumleucit überzuführen, gelang zwar nicht vollständig, doch immerhin so, daß von weiteren Verss. Erfolg erwartet werden darf. Das erzielte Prod. erinnerte an den Maskelynit der Meteoriten, von dem GROTH vermutete, es könne ein Calciumleucit sein. — Die nämliche Rk. mit Chlorammonium im geschlossenen Rohr bei 350° wie beim Analcim u. Leucit, trat mehr oder minder vollständig auch bei folgenden Mineralien ein: Natrolith, Laumontit, Stilbit, Chabasit, Thomsonit, Heulandit, Apophyllit, Pektolith u. Eläolith, überall wurde Ammonium aufgenommen und Natron oder Kalk oder beide abgegeben. Die Rk. gestattet, an Stelle der festen Base eine flüchtige zu setzen und so durch Glühen einen Einblick in die molekulare Konstitution zu gewinnen. Wäre z. B. der Ammoniumleucit ein echtes Metasilikat, so müßte beim Glühen $^1/_4$ der Kieselsäure frei werden, da das nicht der Fall ist, so ist der Leucit wie der Analcim nicht als Metasilikat zu betrachten, sondern als Salz einer polymeren Metakieselsäure oder als Gemisch von Ortho- und Trisilikaten.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O bei 100°	H_2O über 100°	NH_3	Summe
1.	55,72	23,06	0,17	—	12,46	0,13	8,26	—	99,80
2.	61,79	25,24	—	—	0,28	5,01		7,71	100,03
3.	55,40	23,69	0,16	19,54	1,25	0,24		—	100,28
3b.	60,63	26,44	Sp.	0,50	0,25	5,17		7,35	100,34.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **9**. 117—24; Z. anorg. Ch. **23**. 135—46.) HAZARD.

E. Weinschenk, *Über einige bemerkenswerte Minerallagerstätten der Westalpen.* Infolge der mächtigen Entwickelung granitischer Massive in den Westalpen sind dieselben durch eine im Granit selbst herausgebildete Facies der Titanformation charakterisiert, während die Mannigfaltigkeit sonstiger Mineralvorkommnisse, wie sie die Ostalpen auszeichnet, im Westen höchstens episodenartig in den Rahmen des Gesamtbildes tritt. Einige der letzteren mehr lokalen Vorkommnisse werden vom Vf. kurz beschrieben: 1. Die Mineralien im Dolomit des Binnenthales. Der Dolomit ist in den Westalpen gewöhnlich in die kontaktmetamorphisch umgewandelten Juraschichten hineingefaltet ohne selbst umgewandelt zu sein. Lokal hat jedoch auch ihn die Metamorphose ergriffen, er ist alsdann rein weiß, zuckerkörnig geworden u. führt Phlogopit, Tremolit, Korund, sowie (namentlich an den begleitenden Gips gebunden) Glimmer. Ein derartiges Vorkommen ist das des Binnenthales, welches an einzelnen Stellen zerrüttet u. völlig von Sulfiden durchadert erscheint (Schwefelkies, Zinkblende, Fahlerz, Kupferkies). Die B. der letzteren wird heißen, vom granitischen Herd ausgehenden u. den Intrusionen desselben folgenden Quellen zugeschrieben. — 2. Disthen- und Staurolithvorkommen südlich vom St. Gotthard. Um die Granitmassive herum ist zunächst der kontaktmetamorphe Schiefer von lichten Granitadern durchschwärmt, oder es haben sich Kontaktbreccien gebildet. Alsdann tritt das Granitmaterial zurück u. der Schiefercharakter hervor, es erscheinen gneißartige Bildungen, reich an Staurolith, weniger reich an Disthen. Diese Schiefer werden von pegmatitartigen Gängen durchsetzt, die z. T. massenhaft großblätterige Aggregate von blauem Disthen, sowie Staurolithkrystalle, auch wohl Turmalin ent-

halten. Auch der sogenannte „Paragonitschiefer" unterhalb der Spitze des Pizzo Forno gehört zu diesen pegmatitartigen Gangbildungen und ist keineswegs ein Schiefergestein, ebensowenig wie die magnetitführenden Chloritfelsengänge in den Serpentinen, die noch immer fälschlich als „Chloritschiefer" aufgeführt werden. — 3. Die Minerallagerstätten der Mussaalpe. Das von STRÜVER (N. Jahrb. f. Mineral. **1871**. 337; **1888**. II. 35) als „Granatbank" bezeichnete Gestein ist ein 3—4 m mächtiger u. 4—5 mal so langer Putzen eines Granatdiopsidfelsens, welcher offenbar von dem ursprünglichen Olivinfels, aus dem der Serpentin hervorging, umhülltes u. umgewandeltes Nebengestein darstellt. Die Drusen von Hessonit, Chlorit u. Diopsid stecken in einem gleichmäfsig mittelkörnigen Aggregat von trübem, gelblichrotem Kalkgranat, graulichgrünem Diopsid, Chlorit, etwas Epidot etc., dasselbe wird von zahllosen Gängen durchschwärmt, welche von Krystallen derselben Mineralien ausgekleidet werden. Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich an der etwas tiefer gelegenen „Vesuvianbank", nur dafs hier in dem Gestein sowohl als auf den Klüften grüner Vesuvian die Hauptrolle spielt. (Z. Krystall. **32**. 258—65. München.) HAZARD.

H. Smith, *Über die Identität von Rafaëlit und Paralaurionit.* Die Übersetzung korrigiert das in der Originalabhandlung unrichtig angegebene Axenverhältnis des Paralaurionits, dasselbe ist nämlich: 2,7036 : 1 : 1,8019. (Z. Krystall. **32**. 217—19. — C. **1900**. I. 484.) HAZARD.

E. G. J. Hartley, *Über die Zusammensetzung der natürlichen Arsenate und Phosphate.* (Fortsetzung von Z. Krystall. **31**. 589; C. **99**. II. 787.) *Pharmakosiderit.* Die grünen, sicherlich aus Cornwall stammenden Stücke hatten D. 2,798, wurden durch Ammoniakwasser in einigen Minuten durchaus rot gefärbt, ohne dafs sich die Durchsichtigkeit und der optische Charakter änderte, und nahmen dann nach gleich langem Liegen in verd. HCl ihre grüne Farbe wieder an. Bezüglich der Abgabe des W. werden folgende Zahlen gegeben:

0,2715 g	verloren	in trockener Luft	0,0022 g H_2O	entsprechend	0,81 % H_2O
0,2749 g	„	bei 100°	0,0268 g „	„	9,75 % „
0,2216 g	„	„ 130°	0,0326 g „	„	14,71 % „
0,2715 g	„	beim Glühen	0,0533 g „	„	19,63 % „

Die Arsensäure wurde entweder durch Fällung als Sulfid u. Oxydation des letzteren zu Arsensäure mittels rauchender Salpetersäure u. schliefsliche Fällung als Ammonmagnesiumarsenat bestimmt oder dadurch, dafs man sie mit Phosphorsäure direkt zusammen ausfällte als Ammoniummagnesiumsalz bei Ggw. von genügend weinsaurem Ammoniak, um die gleichzeitige Fällung von Eisen zu verhindern. Das Eisen und die Phosphorsäure wurden mit Ammoniak gefällt, nachdem das Arsen als Sulfid entfernt war. Sie wurden zusammen gewogen und die Phosphorsäure alsdann nach der Molybdatmethode vom Eisen getrennt und vom Gesamtgewicht in Abzug gebracht. In der Ferroform liefsen sich nur geringe Spuren von Eisen nachweisen. Verschiedene Analysen ergaben, dafs der Gehalt an K sehr wechselt, eine derselben lieferte:

As_2O_5	H_2O	Fe_2O_3	P_2O_5	K_2O	Summe
37,16	18,85	37,58	1,20	4,54	99,33.

Dem Verhältnis zwischen Eisenoxyd, Arsensäure u. W. genügt die Formel: $3Fe_2O_3 \cdot 2As_2O_5 \cdot 13H_2O$ oder $2FeAsO_4 \cdot Fe(OH)_3 \cdot 5H_2O$, in der $5H_2O$, die das Mineral bei 130° abgiebt, als Krystallwasser ausgedrückt sind. Das Kalium kann nur unter der Annahme in die Formel gebracht werden, dafs ein Teil des H in den Hydroxylgruppen durch K ersetzt ist. Damit stimmt, dafs die kalireichsten Stücke geringere Prozentgehalte an den übrigen Bestandteilen aufweisen. Da nun das Kalium aus

verschiedenen Gründen einen wesentlichen Bestandteil des Cornwaller Pharmakosiderits bildet, so dürfte dessen Konstitution am besten durch die Formel: $2 FeAsO_4 \cdot Fe[O(H,K)]_3 \cdot 5 H_2O$ ausgedrückt sein. Die Ggw. des K wird am einfachsten mikrochemisch konstatiert. Es genügt, ein Teilchen von dem Mineral in einen Tropfen verd. HCl zu bringen und einen Tropfen Platinchlorid dazu zu geben, um die Kaliumplatinchloridoktaeder zu erhalten. (Z. Krystall. **32**. 220—26.) HAZARD.

S. L. Penfield u. **C. H. Warren**, *Einige neue Mineralien von den Zinkgruben zu Franklin, N. J.* (Z. Krystall. **32**. 227—42. — C. **99**. II. 1136.) HAZARD.

K. Zimányi, *Über einen Pyrit von Montana.* {210}, {111}, {100} sind an jedem Krystall vorhanden, {541} wurde als neue Form ein einziges Mal beobachtet, ziemlich häufig ist {432}, seltener {321} und {211}, {110} und {852} wurden nur an je einem Krystall gesehen. {541} ist nach GOLDSCHMIDT's Zusammenstellung nur an dem Diamant bekannt. — Anhangsweise berichtigt Verfasser den Fundort des von ihm (S. 366) beschriebenen japanischen Axinits, derselbe heifst Ōkurandi in Obira (Prov. Bungo) (nicht Oibira.) (Z. Krystall. **32**. 243—45. Budapest.) HAZARD.

L. J. Spencer, *Plagionit, Heteromorphit und Semseyit als Glieder einer natürlichen Mineralgruppe.* Vf. beschrieb (Mineralogical Magazine and Journal of the Min. Soc. **11**. 195; Z. Krystall. **31**. 189) gewisse Krystalle von Arnsberg in Westfalen als Plagionit, jetzt stellt sich heraus, dafs deren Zus. dieselbe ist, die PISANI (C. r. d. l'Acad. des sciences **83**. 747. 1876; Z. Krystall. **1**. 96) beim Heteromorphit fand. Andererseits hatte Material von Wolfsberger Plagionit teils die Zus. des Plagionits, teils die des Semseyits, während die Krystallform aller drei chemisch verschiedenen Substanzen nahezu gleich ist. 1. Plagionit von Wolfsberg im Harz, eine verworrene Gruppe glänzender Krystalle mit etwas rötlichbraunem Zundererz. D. 5,57. Eisenschwarze Tafeln mit einem Stich ins Bleigraue. Zus. 1. — 2 Heteromorphit von Arnsberg war eine ziemlich grofse, derbe Masse, deren höhlige Oberfläche mit vielen kleinen Krystallen bedeckt war, die ihrerseits unmerklich in die derbe — also stofflich gleiche — Substanz übergingen. Die eisenschwarzen, lebhaft metallglänzenden Krystalle zeigen in Spaltbarkeit und Streifung den Habitus der Plagionite u. sind meist säulig, seltener tafelig. PRIOR fand die Zusammensetzung 2 bei D^{22}. 5,73. — 3. Semseyit von Wolfsberg. Bis über 1 cm grofse, eisenschwarze Krystalle mit mattem Metallglanz vom Habitus der Heteromorphite von Arnsberg. Deutlich nach einer Hemipyramide spaltbar. PRIOR fand bei D^{22}. 5,92 die Zus. 3.

Was nun die Beziehungen in der Plagionit-Semseyitgruppe anlangt, so hat der Plagionit 1,1361 : 1 : 0,8410, ac = 72° 28′, der Semseyit 1,1442 : 1 : 1,1051, ac = 71° 4′. Beim Heteromorphit sind die Messungen unbefriedigend, doch liegen einige Winkel zwischen denen an Plagionit und Semseyit, ebensolches gilt für D. und Zus. Die Analysen zeigen an Plagionit durch Heteromorphit bis Semseyit eine Zunahme von Blei mit einer Abnahme von Antimon in ziemlich komplizierter Mischung. Die wahrscheinlichste Erklärung für die Beziehungen der drei Mineralien sieht Vf. in der Annahme einer morphotropen Reihe, wie bei der Humitgruppe, vielleicht auch bei Andorit, Diaphorit, Freieslebenit. Es werden folgende Formeln adoptiert: Plagionit, $5 PbS \cdot 4 Sb_2S_3$, Heteromorphit, $7 PbS \cdot 4 Sb_2S_3$, Semseyit, $9 PbS \cdot 4 Sb_2S_3$, so dafs noch die Glieder $8 PbS \cdot 4 Sb_2S_3$ und $10 PbS \cdot 4 Sb_2S_3$ denkbar wären. In bezug auf die Abweichung der Analysen von diesen Formeln wird geltend gemacht, dafs die Einzelindividuen, welche in hypoparalleler Stellung die gewundenen Krystallgruppen bilden, etwas verschiedene chemische Zus. haben könnten, worauf ja auch die schwankende D. hinweist.

	Pb	Sb	S	Zn	Cu	Summe
1.	41,24	37,35	21,10	—	—	99,69
2.	48,89	31,08	19,36	0,18	0,10	99,61
3.	51,84	28,62	19,42	—	—	99,88.

(Mineralogical Magazine and journal of the Min. Soc. **12**. 55—68; Z. Krystall. **32**. 274—78. Ref. HINTZE.) HAZARD.

H. S. Washington, *Einige Analysen italienischer vulkanischer Gesteine.* II. 1. *Ciminit* vom Monte Cimino, Viterbo, gehört zu den andesitischen Trachyten oder Trachydoleriten ROSENBUSCH's, bezw. den Latiten RANSOME's. Das ziemlich dunkelgraue, dichte, kompakte, etwas blasige Gestein besitzt Ausscheidungen von Orthoklas, Labradorit, Augit, Olivin und läfst u. Mikr. Glasbasis erkennen. Wegen der letzteren läfst sich der mineralische Gehalt nicht bestimmen, aus Analyse 1 (Strom von La Colonetta) ergeben sich 37,9 Orthoklas, 26,5 Labradorit, 16,5 Diopsid, 17,3 Olivin, 1,8 Magnetit. Nach dem mittleren SiO_2-Gehalt, der niedrigen Al_2O_3, dem hohen $MgO + CaO + K_2O$ nimmt dieser Gesteinstypus eine mittlere Stellung ein, indem er hiernach weder als Andesit oder Basalt, noch als Trachyt charakterisiert ist. Eine früher gegebene Analyse von Gestein bei der Fontana Fiescoli (Journal of Geology **4**. 837. 1896) erfährt in 1b. mit bezug auf Al_2O_3 und MgO eine Richtigstellung. — 2. *Glimmertrachyt* (Selagit) vom Monte Catini, südwestlich von Volterra bildet eine sicher posteocäne, vielleicht postpliocäne Intrusion, in deren Nähe Kupferlagerstätten und die ergiebigsten Salzquellen des Königreiches sind. Der Name Selagit rührt bereits von HAUY her. Biotitflecken sind in eine etwas erdige, düstere, feinkörnige, grünlichgraue, minetteähnliche Grundmasse eingestreut, in der man u. Mikr. Diopsid, Pseudomorphosen nach Olivin (Pilit), Alkali- und Kalkfeldspatleistchen, sowie spärliche Quarzkörnchen, Apatite und Magnetite erkennen kann. Nach Analyse 2 ist der mittlere SiO_2-, der hohe MgO-, K_2O- und TiO_2-, der bescheidene CaO- und der niedrige Al_2O_3- u. Na_2O-Gehalt charakteristisch. Vergleichbar ist das Gestein hiernach am besten mit der LEPSIUS'schen Gangminette aus dem Odenwald und dem Verit Osanns, chemisch stehen ihm die Ciminite aufserordentlich nahe. Hierbei fällt auf, dafs der mineralische Gehalt beider erheblich differiert. Der reichliche Glimmer des toskanischen Gesteines fehlt dem Ciminit, welcher einen kalkreicheren Plagioklas, reichlicheren Olivin und Orthoklas, aber weniger Augit führt. Diese mineralische Abweichung illustriert die Neigung des Biotitmoleküls, in Intrusivmassen als Biotit auszukrystallisieren, in Effusivmassen aber sich in Olivin u. entweder Orthoklas oder Leucit zu zerspalten. — 3. *Andesit* von Radicofani, nordöstlich vom Bolsenasee. Es sind zwei Varietäten unterscheidbar, eine dunkle, aphanitische, mit kleinen Diopsidkrystallen und eine blafsgraue, dichte, mit gelblichen Diopsiden und Olivinen. Beide Varietäten weisen u. Mikr. basaltische Struktur auf mit Krystallen und Fragmenten von Diopsid, ferner Labradorit, Olivin in einer Grundmasse von Diopsid, Labradorit, Magnetit, Apatit, Orthoklas (?) u. Glas. Die Analysen beider Varietäten (3. dunkel und 3a. hellgrau) stimmen auffallend überein und lassen das Gestein als für Italien seltenen Andesit erkennen, der sich durch etwas basisches Verhalten dem Basalt nähert. — 4. *Leucitit* vom Capo di Bove, Albanergebirge. Das wohlbekannte Gestein besteht aus Leucit, Melilith, Nephelin, Diopsid, Magnetit, spärlichem Biotit u. Apatit. Glas fehlt. Die Analyse 4 zeichnet sich durch hohe K_2O, CaO und Eisenoxyde und durch für ein so basisches Gestein sehr hohe Al_2O_3 und niedrige MgO aus. Auf den Leucit mögen 52, auf den Nephelin 10, auf Melilith, Diopsid u. Magnetit 38% der M. kommen (Melilith und Diopsid je 17%, der Rest Magnetit).

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO
1.	57,31	0,40	14,71	1,21	4,37	Sp.	7,80
1b.	55,46	0,16	15,36	1,34	4,50	Sp.	7,90

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO
2.	56,39	2,07	12,88	2,36	3,54	Sp.	7,83
3.	54,14	1,23	16,42	1,69	5,26	Sp.	8,44
3 b.	54,56	1,10	16,49	1,02	5,65	Sp.	8,57
4.	45,99	0,37	17,12	4,17	5,38	Sp.	5,30

	CaO	BaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	6,90	—	1,35	6,38	0,18	100,61
1 b.	6,69	—	1,79	6,63	0,38	100,21 [1])
2.	4,06	—	1,30	7,84	1,33	99,60
3.	8,05	—	2,20	3,34	0,56	101,33
3 b.	7,95	—	2,07	3,35	0,15	100,91
4.	10,47	0,25	2,18	8,97	0,45	100,65.

[1]) Mit P_2O_5 in Spuren.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **9**. 44—54.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Giuseppe Scarlata, *Neue Methode für die mechanische Analyse der Erden.* Zur mechanischen Trennung des Thons vom Sand bei der Unters. von Erden benutzt Vf. folgenden einfachen App.: Ein dünnwandiges Becherglas von 500 ccm Inhalt trägt auf der einen Seite einen Heber mit Hahn, auf der anderen Seite ein einfaches Glasrohr mit Hahn, das zu einem mit W. gefüllten Gefäfs führt. Zur Unters. der betreffenden Erde werden etwa 5 g derselben im Becherglas mit HCl bis zur sauren Rk. versetzt, mit W. bis etwa 2 cm unter dem Rand des Glases verd. u. dann durch vorsichtiges Erwärmen ein langsames Bewegen und Ansteigen der leichteren Thonteilchen mittels des Hebers bewirkt, wobei man dafür zu sorgen hat, dafs durch nachfliefsendes W. das Niveau im Becherglas erhalten bleibt. Wenn das aus dem Heber austretende u. das über dem Sande stehende W. völlig klar erscheinen, kann man sich von der völligen Trennung des Thons vom Sand noch dadurch überzeugen, dafs man bei geschlossenen Hähnen die Fl. zum Sieden erhitzt, worauf die Fl. ganz klar bleiben mufs. — Dieses neue Verf. des Vf.'s erfordert weit weniger Zeit, als die Methode von SCHLÖSING, doch zeigten die nach beiden Methoden gewonnenen Zahlen ziemlich gute Übereinstimmung. (Staz. sperim. agrar. ital. **32**. 634—37. 23/1. [Oktober 1899.] Lab. d. kgl. landwirtschaftl. Station. Palermo.) ROTH.

R. Auzenat, *Bestimmung der Jodsäure im Natriumnitrat.* Setzt man zu einer mit KJ versetzten Lsg. eines Jodats verd. Schwefelsäure, so wird Jod frei. Salpetersaure Salze wirken unter gewöhnlichen Umständen wie die Jodate, nicht aber, wenn man der Fl. etwas Essigsäure zufügt. Auf diesen Umstand hat der Vf. eine vergleichende kolorimetrische Bestimmung gegründet. (Mon. scient. [4] **14**. I. 72.) MUHLERT.

Albert Neumann, *Über eine einfache Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure bei Stoffwechselversuchen. (Zweite Mitteilung.)* Vf. hat früher (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1897**. 552; C. **98**. I. 219) eine Modifikation der KJELDAHL-Methode beschrieben, welche darin besteht, dafs die Substanz unter Zusatz von Ammoniumnitrat mit konz. Schwefelsäure behufs der Bestimmung der Phosphorsäure verascht wird. An Stelle des Ammoniumnitrats verwendet Vf. jetzt Salpetersäure und verfährt folgendermafsen: Die Substanz wird in einem KJELDAHL-Kölbchen mit 5 ccm einer Mischung von gleichem Volum konz. Schwefelsäure und Salpetersäure (D. 1,4) übergossen. Man läfst nun 20—30 ccm desselben Säure-

gemisches allmählich hineintropfen und erhitzt den Kolben bis zur Entw. brauner Nitrosodämpfe mit mäfsiger Flamme. Solange noch eine Rk. eintritt, läfst man weitere Mengen des Säuregemisches hinzutropfen. Hierbei wird eine Verkohlung vollständig vermieden. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wird der verd. Kolbeninhalt mit Ammoniumnitrat u. Ammoniummolybdat versetzt, der Nd. nach Absetzen filtriert, mit W. bis zur neutralen Rk. ausgewaschen, in gemessenem Volum 0,5 n. Natronlauge gel. u. bis zur Verjagung des Ammoniaks gekocht. Nach völligem Abkühlen der Fl. und bei Vermeidung eines Säureüberschusses wird die Lsg. unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titriert. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter halbnormal-Natronlauge ergeben, mit 1,268 multipliziert, die Menge P_2O_5 in Milligrammen. (Arch. Anat. Phys. [His-Engelmann]. Physiol. Abt. **1900**. 159—65. [10/11.* 1899.] Berlin.) Siegfried.

R. H. Adie u. **T. B. Wood**, *Die volumetrische Bestimmung des Kaliums.* Die Vff. schlagen vor, das Kalium als Kobaltinitrit, dessen Formel gewöhnlich zu $K_6Co_2(NO_2)_{12}\cdot 3H_2O$ angenommen wird, zu fällen und das Nitrit mit einer titrimetrischen Lösung von Kaliumpermanganat in saurer Lsg. zu titrieren. Die Verss. der Vff. scheinen zu beweisen, dafs in der genannten Verb. drei, anstatt zwei, Nitritgruppen auf jedes Atom Kalium kommen, und dafs der Nd. wahrscheinlich ein saures Salz ist, da das Verhältnis von Kobalt zu Nitrit das in der obigen Formel angegebene ist. Die Methode ist die folgende: Die das Kalium enthaltende Lsg. wird so weit als möglich von anderen Basen befreit, mit Essigsäure angesäuert u. mit einem Überschufs von Natriumkobaltnitrit versetzt. Nach 24 Stunden wird der Nd. auf einem Asbestfilter abfiltriert, mit 10%iger Essigsäure und schliefslich mit W. gewaschen. Dann wird das Asbestfilter mit dem Nd. mit verd. Sodalsg. gekocht, filtriert und die Lsg. zu 100 ccm verdünnt. 20 ccm der Lsg. werden mit verd. Schwefelsäure angesäuert und schnell mit Permanganatlsg. titriert. Am besten ist es, einen Überschufs von Permanganat anzuwenden und mit Jodkalium und Thiosulfatlsg. zurückzutitrieren. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 17—18. 6/2.) Posner.

P. E. Browning, *Bestimmung des Thalliums als saures und als neutrales Sulfat.* Crookes zeigte (Chem. News **8**. 243), dafs, wenn Thalliumchlorür mit Schwefelsäure so lange erhitzt wird, bis der Überschufs der letzteren vertrieben ist und die Hitze bis zur Rotglut gesteigert wird, das entstandene Salz neutrales Sulfat ist. Weiteres Erhitzen sollte keinen bemerkenswerten Gewichtsverlust verursachen. Castanjen bestätigte (Am. J. Science, Silliman **8**. 460) diese Angaben im allgemeinen, hob aber den Verlust an Schwefelsäure bei weiterem Erhitzen hervor u. beschrieb auch, dafs das saure Sulfat nach dem Schmelzen Schwefelsäure abgiebt und zu neutralem Sulfat wird. Vf. suchte diese Angaben für die Bestimmung des Tl nutzbar zu machen. Wurde die salpetersaure Lsg. mit Schwefelsäure versetzt, das W. auf dem Wasserbad abgedampft und der Rückstand vorsichtig auf 220—240° C. erhitzt, bis kein Dampf mehr aufstieg, und das Gewicht nach halbstündigem Erhitzen konstant war, so hatte das entstandene Salz die Konstitution des sauren Sulfates. Wurde dieses Salz über der freien Flamme vorsichtig bis zu dunkler Rotglut erhitzt, so entwichen reichliche Schwefelsäuredämpfe, das Gewicht wurde wiederum konstant, u. der Rückstand bestand aus neutralem Sulfat. In beiden Fällen entsprach die gefundene Menge der durch die Formel geforderten so befriedigend, dafs unter Festhaltung der angewendeten Temperaturen das Thallium sowohl als saures, wie als neutrales Sulfat mit Genauigkeit bestimmt werden kann. (Am. J. Science, Silliman [4] **9**. 137—38. Kent Chemical Laboratory of Yale University; Z. anorg. Ch. **23**. 155—58.) Hazard.

W. Mietzschke, *Über die Bestimmung des Iridiums in Edelmetalllegierungen.* Beim Auswägen der Golde von Legierungen wurde öfters die Beobachtung gemacht,

dafs einige nicht die reine Goldfarbe zeigten, sondern glanzlos, mifsfarben, teils dunkelgraubraun und schmutzig aussahen. Grund der Erscheinung war ein geringer Gehalt an Iridium. Beim Lösen in Königswasser hinterblieb ein schwarzer Rückstand von Iridiumpulver oder kleinsten, glänzenden Blättchen. Osmium wurde nicht gefunden. Als bester Weg zur Unters. derartiger Legierungen von Gold, Silber, Iridium, Platin mit oder ohne unedle Metalle erwies sich der folgende: Man wägt viermal etwa je 0,25 g ein, treibt ab, quartiert, löst zwei der quartierten Körner in Salpetersäure und zwei erst in Schwefelsäure, dann nach nochmaligem Quartieren des Goldes in Salpetersäure, wodurch man Silber u. Platin ermittelt. Das iridiumhaltige Gold wird in Königswasser gel., das Gold mit Eisenvitriol ausgefällt u. betimmt. Zur Bestimmung des Iridiums sammelt man den beim Auflösen des Goldes zurückgebliebenen Teil, sowie die beim Abgiefsen des weggelösten Silbers gleichzeitig mechanisch weggeschwemmten Teile auf einem Filter u. giebt hierzu den Rückstand, den man erhält, wenn man die Lsg. des Iridiums nach der Ausfällung des Goldes durch Eisenvitriol eindampft.

Wenn man iridiumhaltiges Gold ohne alle Zusätze 1—2 Stdn. in starker Hitze in einer Tutte in der Muffel geschmolzen hält, so scheidet sich das gesamte Iridium in geschmolzener dunkelbrauner M., jedenfalls infolge Silikatbildung an den Wänden und dem Boden der Tutte ab, während in dem heifs ausgegossenen Golde Ir nicht mehr nachzuweisen ist. Die fest anhängende M. wird in derselben Tutte mit einem Gemenge von Glätte, Flufs- u. Reduktionsmittel, sowie einer Kochsalzdecke bedeckt geschmolzen, der spröde Bleikönig mit viel Silber abgetrieben und weiter auf Ir verarbeitet. Es ist dies ein zweiter Weg, um Gold und Iridium zu trennen. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **59**. 61—63. Kgl. sächs. Halsbrückner Hütte.) Woy.

G. Edlefsen, *Zum Nachweise des Phenetidins im Harne.* Nach Fr. Müller (Therap. Monatsh. **12**. 357) läfst sich nach Phenacetingebrauch im Harn Phenetidin nachweisen durch Überführung in die Diazoverb. und Behandeln letzterer mit α-Naphtol in alkal. Lsg. Vf. hat aber gefunden, dafs die von Müller angewandten alkal. Ätherextrakte des Harns direkt diese Rk. nicht immer liefern, weil das im Harn ausgeschiedene Phenetidin nach dem Gebrauche von nicht sehr grofsen Dosen Phenacetin als Ätherschwefelsäure vorhanden ist, so dafs man zum Zwecke der Ausführung der Müller'schen Indonaphtolrk. die Spaltung der gepaarten Verb. durch Kochen mit HCl vornehmen mufs. Zur abgekühlten Fl. fügt man dann 2—3 Tropfen 1%iger $NaNO_2$-Lsg. und schüttelt. Die Hälfte dieser Mischung versetzt man darauf mit 1—2 Tropfen alkoh. (4—5%iger) α-Naphtollsg., die der alkal. Lsg. vorzuziehen ist, und macht mit Natronlauge alkal.: Es tritt bei Ggw. von Phenetidin eine — trotz der schon durch das Kochen mit HCl entstandenen Verfärbung des Harns — deutlich erkennbare rein rote Färbung ein, die beim Ansäuern mit HCl nicht violett, sondern schön dunkelkirschrot wird. Die zweite Hälfte der Mischung behandelt man mit 1—2 ccm 3%iger Phenollsg. und Natronlauge: es tritt Gelbfärbung ein, die beim Ansäuern mit HCl in eine blafsrote übergeht. Bei gröfserem Gehalte des Harns an Phenetidin wird man nach Müller's Vorschrift verfahren können, und falls dabei keine Rk. erhalten wird, mufs die vom Vf. angeführte Modifikation ausgeführt werden. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **21**. 2—5. Hamburg.) Proskauer.

G. Fascetti und **F. Ghigi**, *Nachweis von Margarine im Käse.* Auf Grund umfangreicher Unterss. kommen Vff. bezüglich der Prüfung von Käsesorten zu folgenden Ergebnissen: I. Bei der Bestimmung des Fettes im Käse mufs dieses als solches in seiner besonderen Zus. isoliert werden; Extraktionsmittel, die dasselbe mehr oder weniger verändern, sind zu umgehen. Vff. empfehlen daher, den Käse zunächst mit W. von 30—35° auszuziehen und dann das abgeschiedene Fett mit Ä. aufzunehmen (Kombination der Verff. von Brehmer und B. Fischer).

II. Die Modifikationen von LEFFMANN u. BEAM bei der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach der REICHERT-MEISSL-WOLLNY'schen Methode bedeuten eine Zeitersparnis und eine Vermeidung von Fehlerquellen infolge der Anwendung von Glycerin, statt Alkohol.

III. Ein echter Käse unterscheidet sich von einem Margarinekäse vor allem dadurch, daſs der Titer seiner flüchtigen Säuren über 18 liegt. Margarinekäse liefern Säurezahlen unter 15, meist allerdings unter 6, während Käse mit den Zahlen 15 bis 18 die Grenzen der erkennbaren Verfälschungen bezeichnen. Vff. weisen hierbei auf die besonders von WINDISCH ausgeführten Unterss. über die Veränderungen des Fettes während der Reifung des Käses hin. Dabei ergab sich, daſs sowohl das natürliche, wie das künstliche Fett unter den gewöhnlichen Bedingungen der Reife seinen Gehalt an freien SS. wenig ändert.

V. Bei 35° liegen die Refraktometerzahlen nach ZEISS für Margarinekäse über 48, für echte Käse unter 47,5, doch nehmen nach WINDISCH bei Margarinekäsen bei Reifung diese Refraktionszahlen ab.

Zum Schluſs heben Vff. noch den Wert der Fettbestimmungen bei Käseunterss. hervor und geben vollständige Analysen von vier Margarinekäsen. (Staz. sperim. agrar. ital. **32**. 593—627. 23/1. Lodi.) ROTH.

Armand Valeur, *Über die Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 82—87. 5/2. — C. **1900**. I. 317.) HESSE.

Bibliographie.

Archbutt, L., and Deeley, R. M., Lubrication and Lubricants. A Treatise on the Theory and Practice of Lubrication, and on the Nature, Properties and Testing of Lubricants. London 1900. roy. 8. with illustrations. cloth. Mark 21,60.

Basarow, A., u. Monteverde, N., Duftende Pflanzen und ätherische Öle. 2. Aufl. St. Petersburg 1899. 8. 327 SS. Russisch. Mark 9.

Bersch, W., Die moderne Chemie. Eine Schilderung der chemischen Groſsindustrie. Wien 1900. gr. 8 mit Tafeln und Abbildungen. — Lieferung 17—30: SS. VIII und 631—952. Jede Liefg. Mark 0,50.
Das jetzt vollständige Werk, 960 SS. mit 34 Tafeln und 696 Abbildungen. Mark 15, in Leinenband Mark 17,50.

Dobbin, L., Arithmetical Exercises in Chemistry. A series of elementary lessons on chemical Calculation. With a preface by C. BROWN. 3. edition. London 1899. 8. 60 pg. cloth. Mark 1,30.

Faraday. — Thompson, S. P., MICHAEL FARADAY's Leben und Wirken. Autorisierte Übersetzung von A. SCHÜTTE und H. DANNEEL. Halle 1900. 8. Mit 1 Porträt und 22 Abbildungen. Mark 8.

Geitel, M., Das Wassergas u. seine Verwendung in der Technik. 3. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Berlin 1900. gr. 8 mit 74 Abbildungen. Mark 7.

Perkin, W. H., and Kipping, F. S., Organic Chemistry. Appendix. London 1899. 8. 74 pg. cloth. Mark 1,30.
Organic Chemistry. 2 parts. 1899. 302 and 262 pg. cloth. Mark 7,40.

Schultz, G., Die Chemie des Steinkohlenteers. Mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe. 3., vollständig umgearbeitete Auflage. (2 Bde.) Band I: Die Rohmaterialien. Braunschweig 1900. gr. 8. VII u. 308 SS. mit Holzschnitten. Mark 10.

Snyder, H., The Chemistry of Soils and Fertilizers. Easton, Pa., 1899. 8. IX and 277 pg. cloth. Mark 7,50.

Waldheim, M. v., Pharmazeutisches Lexikon. Ein Hilfs- u. Nachschlagebuch für

Apotheker, Ärzte, Chemiker u. Naturkenner. Wien 1900. gr. 8. — Lieferung 15—20: SS. VIII u. 673—984. Jede Liefg. Mark 0,50.
Das jetzt vollständige Werk, 992 SS. Mark 10.

Wolff, L., Essentials of Medical Chemistry, organic and inorganic. 3. edition, thoroughly revised by S. E. Jeliffe. Philadelphia 1899. 8. 222 pg. cloth. Mark 5.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Metalle. **Max Hecking**, Dortmund, *Röstverfahren.* Die Heizgase wirken in der Rösttrommel auf das vorgetrocknete und mechanisch bewegte Röstgut nach dem Gleichstromprinzip derartig ein, daſs das feine, leichte Pulver, welches zur Abröstung weniger Zeit gebraucht als die groſsen Stücke, vermöge des Ofenzuges der Röstung rasch entzogen und fortgetragen wird, während das schwere und stückförmige Röstgut langsamer fortbewegt wird und dem röstenden Einfluſs der Heizgase länger ausgesetzt bleibt. (Patentbl. **21.** 64. DRP. 106048. 17/1. 99.)

The Godfrey Calciner Limited, London, *Verfahren und Ofen zum Rösten von Erzen u. dgl.* Das Röstgut wird in mehrmaliger Aufeinanderfolge erst in einem geschlossenen Ofen erhitzt und dann auſserhalb des Ofens der freien oxydierenden Einw. der atmosphärischen Luft ausgesetzt. Auf diese Weise wird ein rasches Rösten erzielt, ohne daſs dabei eine merkliche Sinterung des Röstgutes oder Verflüchtigung der Metalle eintritt, während die Hitze des Ofens in keiner Weise beeinträchtigt wird. (Patentbl. **21.** 41. DRP. 106050. 4/3. 99.)

Pharmazeutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Blattedelmetallen.* Auf einer Glas-, Porzellan-, Steingut- oder Metallplatte erzeugt man einen dünnen Überzug eines Metalloxydlüsters oder eines leicht löslichen Flusses, z. B. eines Phosphates, Borosilikates etc., indem man die entsprechenden Präparate aufträgt und einbrennt. Auf die so hergestellte dünne Schicht trägt man ein Glanzmetallpräparat in irgend einem Dekorationsmuster auf und brennt es ein. Bei Anwendung von oxydierbaren Metallen, wie Osmium, brennt man mit reduzierendem Feuer oder in einer reduzierenden oder indifferenten Gasatmosphäre. Die erhaltene Edelmetallschicht kann durch Bestreichen mit Kollodiumlösung, Guttapercha- oder Lacklösung mit einem dünnen Häutchen überzogen werden. Durch Eintauchen in verdünnte warme oder kalte S. ätzt man sodann die aus dem Lüster, bezw. dem Borosilikat-, Phosphat- etc. Fluſs bestehende Unterlage weg, worauf man das erzeugte Blattmetall zusammen mit dem Kollodium- etc. Überzug abheben kann. (Patentbl. **21.** 48. DRP. 106519. 21/10. 98.)

Wuppermann & Co., Haselmühle b. Amberg, *Verfahren zum gleichmäſsigen Verteilen von Emailmasse mit Hilfe der Fliehkraft.* Die zu emaillierenden Waren werden durch Eintauchen mit einem wss. Emailbrei überzogen und in schnelle Umdrehung versetzt. Bei kompliziert gestalteten oder sehr hohen Gegenständen muſs zur einfachen Rotation noch eine zur Rotationsebene senkrechte Stoſsbewegung hinzukommen. (Patentbl. **21.** 67. DRP. 106520. 10/2. 99.)

Joh. Leonh. Seyboth, München, *Darstellung von Phosphorzinn und Phosphorzink auf nassem Wege.* Bei der Darst. von Phosphorzinn und Phosphorzink wird in der gleichen Weise wie bei der Darst. von Phosphorkupfer nach dem Patent 93189 verfahren, nur mit dem Unterschiede, daſs statt Kupferhammerschlag die Oxyde der betreffenden Metalle verwendet werden. (Patentbl. **21.** 83. DRP. 106966. 31/3. 99; Zus.-Pat. zu 93189. 22/1. 97.; vgl. C. **97.** II. 879.)

Metalloide. **Compagnie Electrique du Phosphore, Billandot & Cie.**, Paris, *Apparat zur trockenen Kondensation von Phosphordämpfen.* (Patentbl. **21.** 28. DRP. 106498. 10/4. 98.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Haarmann & Reimer**, Holzminden, *Verf. zur Zerlegung des Jonons in α- u. β-Jonon.* Nach Tilmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 851; C. **98.** II. 98. folgde.) reinigt man Jonon durch Auflösen in Natriumdisulfit, Extrahieren der Verunreinigungen und Regeneration des Jonons aus der gereinigten Lsg. durch Erwärmen mit Alkalihydrat. Dabei kann das Disulfit durch Sulfit ersetzt werden, wenn man ein Alkalihydrat bindendes Mittel, wie Essigsäure oder Ammoniumsulfat, zusetzt. Es wurde nun gefunden, dafs aus der neutralen oder schwach alkal. Lsg. des Jonons in Disulfit, bezw. Sulfit zwei Isomere, das α- u. das β-Jonon, gewonnen werden können. Beim Eindampfen der Lsg. krystallisieren zuerst die Alkalisalze der Hydrosulfonsäurederivate des α-Jonons aus. Bei der Dest. der Lsg. in einem starken Dampfstrom wird dagegen im wesentlichen nur β-Jonon in Freiheit gesetzt, worauf aus der restierenden Lsg. α-Jonon durch Erwärmen mit überschüssiger Kalilauge abgeschieden wird.

Bei einem an β-Verb. armen Jonon empfiehlt es sich, beide Trennungsmethoden nacheinander auszuführen. Zur Erläuterung diene folgendes Beispiel: 100 Tle. Jonon werden mit der Lsg. von 100 Tln. Natriumdisulfit oder der entsprechenden Menge von Kaliumdisulfit oder der entsprechenden Menge von Natriumsulfit (Na_2SO_3), welcher man auf 1 Mol. Gew. Natriumsulfit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Eg. oder überschüssiges Ammoniumsulfat hinzugefügt hat, in 300 Tln. W. so lange gekocht, bis das Öl klar in Lsg. gegangen ist. In der Regel sind dazu 8—10 Stdn. erforderlich. Die Lsg., welche nur schwach alkal. reagiert, wird behufs Entfernune der Verunreinigungen mit einem geeigneten Extraktionsmittel, z. B. Ä., geschüttelt. Danach behandelt man die Lsg. mit einem starken Dampfstrom, welcher daraus β-Jonon übertreibt. Dieses wird, wenn erforderlich, durch Umwandlung in das bei 148° schm. Semicarbazon u. Spaltung des letzteren mittels Schwefelsäure noch weiter gereinigt. Sobald Öltropfen nicht mehr übergehen, fügt man zu der von β-Jonon befreiten Lsg. entweder Natriumcarbonat u. destilliert direkt das dadurch in Freiheit gesetzte α-Jonon im Dampfstrom über, oder man setzt Alkalilauge hinzu, kühlt nach kurzer Zeit die Fl. schnell ab u. gewinnt das α-Jonon durch Ausschütteln mit Äther, oder endlich man erhitzt kurze Zeit mit Alkalilauge, um das α-Jonon aus seinen hydrosulfonsauren Salzen in Freiheit zu setzen, kühlt schnell ab, neutralisiert mit irgend einer Säure und destilliert schliefslich α-Jonon im Dampfstrom über.

α-Jonon kann, wenn erforderlich, durch Umwandlung in das krystallisierte, bei 87° schmelzende Oxim und Zerlegung desselben mittels einer Säure noch weiter gereinigt werden.

Hat man es aber mit einem Jonon zu thun, welches nur sehr geringe Mengen von der β-Verb. enthält, was allerdings nur selten vorkommt, so kann man die durch Kochen von Jonon mit Alkalidisulfiten erhaltene Lsg. eindampfen, von dem beim Erkalten aus krystallisierenden Alkalisalzen der Hydrosulfonsäurederivate des α-Jonons abfiltrieren und die oben beschriebene Trennung des α- und β-Jonons mit der abfiltrierten Mutterlauge ausführen.

α- und β-Jonon entstehen bei der Darst. des Jonons immer nebeneinander und auch in annähernd demselben Mengenverhältnis. Beide Bestandteile des Jonons zeigen im ausreichend verdünnten Zustande ausgesprochenen Veilchengeruch, der bei α-Jonon in einer nur von einem Fachmann erkennbaren, etwas verschiedenen Nuancierung wie bei β-Jonon auftritt.

Die beschriebene Trennung des α- vom β-Jonon, welche nahezu quantitativ ist, gestattet, entweder durch Verwendung nur eines Jononbestandteiles oder durch Mischen beider in bestimmtem Verhältnis nach Belieben in dem oben erläuterten Sinne auch bestimmte Nuancen des Veilchengeruches hervorzubringen.

Das β-Jonon ist durch das bei 148° schm. bekannte *Semicarbazon* gekennzeichnet. β-Jonon kann durch Umwandlung in das bei 148° schm. krystallisierte *Semicarbazon* und dessen Spaltung mittels Schwefelsäure noch weiter gereinigt werden.

α-Jonon ist durch das bekannte, gut krystallisierende *Oxim*, welches direkt bei 87° und erst nach wiederholtem Umkrystallisieren 1—2° höher schm., charakterisiert. α-Jonon kann durch Umwandlung in das krystallisierte Oxim u. die bekannte Zerlegung desselben mittels Schwefelsäure noch weiter gereinigt werden. (Patentbl. **21.** 155. DRP. 106512. 17/1. 99.)

Schlufs der Redaktion: den 19. Febr. 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 11. 14. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Livingston R. Morgan, *Drei Zusätze zu der Kohlrausch-Ostwald'schen Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit.* Die genannte Methode giebt nur dann gute Resultate, wenn das Induktionsgeräusch einen klaren hohen Ton giebt. Dies ist nicht leicht zu erreichen, weil durch die Magnetisierung der stählernen Feder des Unterbrechers die Einstellung bald verändert wird. Vf. giebt einen App. an, der nicht nur einen klaren hohen Ton giebt und schnelle Einstellung erlaubt, sondern auch zugleich für eine ganze Reihe von Apparaten benutzt werden kann. Derselbe ist eine modifizierte Form des elektrodynamischen Unterbrechers von M. J. Pupin. Die Modifikationen bestehen im Gebrauch eines Elektromagneten an Stelle des permanenten u. in der Unterbrechung durch einen besonderen Strom. Zum Verständnis des App. mufs auf die Zeichnungen im Original verwiesen werden.

Bei der Leitfähigkeitsbestimmung von W. und anderen Substanzen von hohem Widerstand ist der mögliche Fehler bei Verwendung der gewöhnlichen Ostwald'schen Form der Brücke sehr grofs, weil die Ablesung nahe am Ende geschieht. Nach dem Vorschlag des Vf.'s wird die Brücke verlängert, aber nur ein kleiner Teil in der Mitte des Drahtes, wo die Resultate am genauesten sind, benutzt und alle Ablesungen mit einem bestimmten Faktor multipliziert. Dies wird dadurch erreicht, dafs bestimmte Längen von Brückendraht auf Spulen zwischen die eigentliche Brücke und die elektrolytische Zelle eingeschaltet werden. Je nachdem die Spule 4, 9 oder 19 Meter Draht enthält, werden die Ablesungen mit 5, 10 oder 20 multipliziert.

Der dritte Zusatz bezieht sich auf die möglichst schnelle u. genaue Feststellung des Punktes der Brücke, welcher den Minimumton im Telephon giebt. Gewöhnlich wird dies so gemacht, dafs zwei Stellen von gleicher Tonintensität gesucht u. dann die Mitte zwischen diesen aufgesucht wird. Zur Erleichterung hierfür nimmt Vf. einen gleitenden Kontakt mit zwei Druckschlüsseln anstatt des einen, die beide mit derselben Leitung verbunden sind u. $^1/_2$—1 cm voneinander entfernt sind. Dadurch wird erreicht, dafs man beim Aufsuchen die beiden Töne gleicher Intensität unmittelbar nacheinander erzeugen kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 1—5. Jan. [2/11. 1899.] Havemeyer. Lab. of Columbia University.) Posner.

J. Livingston R. Morgan, *Ein neuer Unterbrecher für die Kohlrausch-Ostwald'sche Leitfähigkeitsbestimmung.* Vf. giebt zu den im vorstehenden Referat erwähnten Apparaten noch eine neue Abänderung des Unterbrechers an, zu dessen Verständnis auf die Zeichnung im Original verwiesen werden mufs. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 26—28. Januar. [7/12. 1899.] Havemeyer. Lab. of Columbia University.) Posner.

Henri Becquerel, *Über die Dispersion der Strahlung des Radiums in einem magnetischen Felde.* Bei Fortführung der S. 498 beschriebenen Verss. ergab sich, dafs die durch den Magnet am stärksten abgelenkten Strahlen am stärksten absorbiert werden. Es wurde die Durchlässigkeit verschiedener Stoffe bei verschiedenem Krümmungsradius der Bahnen der Strahlen bestimmt. Dies Verhalten ist analog

dem, welches an Kathodenstrahlen festgestellt worden war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 372—76. [12/2.*].) BODLÄNDER.

Christian Bohr, *Die Löslichkeit der Kohlensäure in Alkohol zwischen —67° und +45° C. In- u. Evasionskoeffizient bei 0°.* Die Löslichkeit wurde nach zwei Methoden bestimmt. Nach der ersten wird der A. durch Durchleiten von CO_2 gesättigt, worauf die Menge der CO_2 an einer Probe der Fl. bestimmt wird. Die zweite, namentlich bei niedrigen Temperaturen benutzte Methode ist absorptiometrisch und besteht in einer Messung derjenigen Menge CO_2, die bei einem Sinken der Temperatur von 0° auf einen niedrigeren Wärmegrad in einem gewissen Rauminhalt A. aufgenommen wird. Beide Methoden führen zu ziemlich gut übereinstimmenden Zahlen. In der Tabelle sind unter α die bei 0° und 760 mm gemessenen ccm CO_2 aufgeführt, die bei einem Absorptionsdruck von 760 mm in 1 ccm A. von 99 °/₀ bei der bezüglichen Temperatur gemessen aufgenommen wird. Die Volumvermehrung des A. durch die CO_2-Aufnahme ist dabei nicht in Rechnung gezogen:

Temperatur .	45	40	35	30	25	20	15	10	5	0°
α	2,01	2,20	2,41	2,57	2,76	2,98	3,25	3,57	3,96	4,44

Temperatur .	—5	—10	—15	—20	—25	—27°
α	5,01	5,75	6,59	7,51	8,75	38,41.

Bei 0° sind die Evasionskoeffizienten β, die Invasionskoeffizienten γ u. die Absorptionskoeffizienten α für W. und A.:

	β	γ	α
Wasser . . .	0,077	0,132	1,713
Alkohol . . .	0,524	2,375	4,532.

(WIEDEMANN's Ann. [4] 1. 244—56.) BODLÄNDER.

U. Behn, *Über die Sublimationswärme der Kohlensäure und die Verdampfungswärme der Luft.* Nachdem der Vf. die spezifische Wärme vieler Metalle bei tiefen Temperaturen bestimmt hatte, konnte er die Verdampfungswärme von Luft dadurch bestimmen, dafs er ein wärmeres Metallstück in die Fl. brachte und die Menge des Gases mafs, die sich bis zum Wärmeausgleich zwischen Metall und Fl. aus der letzteren entwickelte. Es ergab sich für die Verdampfungswärme der Luft der Wert 50,8 Cal., für die Sublimationswärme des Kohlendioxyds der Wert 142,4 Cal. Aus der Verdampfungswärme und dem Temperaturkoeffizienten der Dampfspannung läfst sich thermodynamisch die Dichte des Dampfes berechnen. Sie beträgt für CO_2 bei —79° u. Atmosphärendruck $\frac{1}{0{,}002\,37}$, für das sauerstoffreiche Gemisch, das bei Verdampfung der flüssigen Luft zurückbleibt, $\frac{1}{0{,}002\,80}$. (WIEDEMANN's Ann. [4] 1. 270 bis 274. Berlin.) BODLÄNDER.

F. Haber, *Über die elektrische Reduktion von Nichtelektrolyten.* Für die Abhängigkeit der Stromstärke von der Konzentration des Depolarisators und der des reduzierenden Wasserstoffs lassen sich zwei verschiedene Beziehungen aufstellen, je nachdem der an der Kathode abgeschiedene, aber noch nicht gasförmig entwickelte Wasserstoff als nur in der Oberfläche vorhanden oder auch als in endliche, wenn auch sehr kleine Tiefen eingedrungen betrachtet wird. Der Vf. betrachtet den Fall der Reduktion des Nitrobenzols durch Ströme von sehr verschiedener Dichte, die aber immer so klein sind, dafs keine Entw. von gasförmigem Wasserstoff erfolgt. Da die Spannung der Kathode gegen den Elektrolyten von dem Druck des Wasserstoffions in der Kathode und der Konzentration des Nitrobenzols, von beiden aber

die Stromstärken abhängen, so ergiebt sich auch eine Beziehung zwischen Spannung und Stromstärke. Ist der Wasserstoff räumlich in der Kathode verbreitet, so gilt die Formel:

$$\varepsilon = 0{,}029 \log_{10} \frac{J}{C_{NO_2}} - \text{konst.}$$

Bei einer Verbreitung des Wasserstoffs nur in der Grenzschicht gegen den Elektrolyten gilt dagegen die Formel:

$$\varepsilon = 0{,}0436 \log_{10} \frac{J}{C_{NO_2}} - \text{konst.}$$

ε ist die Spannung, J die Stromstärke, C_{NO_2} die Konzentration des Elektrolyten an Nitrobenzol.

Die zahlreichen, ausführlich beschriebenen Verss. ergaben eine Bestätigung der letzten Formel in ihren drei Einzelstücken:

$$\varepsilon = 0{,}0436 \log J - \text{konst.}; \quad \varepsilon = 0{,}0436 \log_{10} \frac{10}{C_{NO_2}} - \text{konst.};$$

$$J : C_{NO_2} = \text{konst.}$$

Die Elektroden bestanden aus blankem Platin. Die zweite Einzelfunktion liefs sich auch durch Beobachtungen an platiniertem Platin in alkal. und an blankem in saurer Lsg. nachweisen. — Im Anschlufs an diese Verss. bekämpft der Vf. die von Binz und von Löb vertretene Anschauung, dafs die elektrolytische Reduktion des Indigos und des Nitrobenzols in alkal. Lösung nicht direkt durch kathodischen Wasserstoff, sondern durch elektrolytisch niedergeschlagene Metalle — Zink oder Natrium — bewirkt werde. (Z. physik. Ch. 32. 193—270. 20/2. Karlsruhe.)

Bodländer.

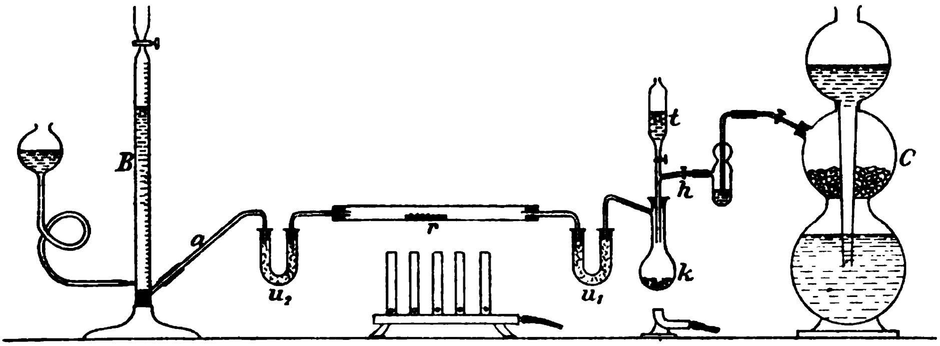


Fig. 23.

F. Emich u. F. Dörner, *Vorlesungsversuch zum Gesetz der multiplen Proportionen.* Wenn man Bleisuperoxyd für sich erhitzt, so zerfällt es in Bleioxyd u. Sauerstoff, den man auffängt u. mifst. Leitet man dann über das Bleioxyd in der Glühhitze Chlor, so wird es unter abermaliger Sauerstoffentwickelung in Chlorblei umgewandelt. Dies zweite Vol. Sauerstoff ist dem ersten gleich. Um dies als Vorlesungsversuch zu demonstrieren, haben die Vff. den in Fig. 23 abgebildeten Apparat konstruiert.

In der Kaliglasröhre *r*, die in einem kleinen Verbrennungsofen erhitzt werden kann, befindet sich ein Porzellanschiffchen mit dem Bleisuperoxyd, von welchem man 0,5—1 g anwendet. Das für den zweiten Teil des Versuches nötige Chlor wird aus Kaliumdichromat, das sich im Kölbchen *k* befindet, u. konz. Salzsäure, die man

dem Trichter t entnimmt, erzeugt. Die U-Röhren u_1 u. u_2 sind mit krystallisiertem Natriumsulfat, bezw. Natriumthiosulfat gefüllt. In u_1 wird der Gasstrom von etwa mitgeführter Salzsäure befreit, während u_2 zur Absorption des überschüssigen Chlors dient. B stellt den Teil des Apparates dar, in welchem der entwickelte Sauerstoff aufgefangen und gemessen wird. Die Vff. haben zu diesem Zwecke die bekannte, überaus handliche SCHIFF'sche Stickstoffmeſsröhre verwendet, man kann aber natürlich ebensogut auch irgend eine andere entsprechende Vorrichtung, im einfachsten Fall etwa Zylinder und pneumatische Wanne benutzen (wobei an der mit a bezeichneten Stelle ein Quecksilberverschluſs eingeschaltet werden muſs). Die Überführung des Sauerstoffes in den Meſsapparat erfolgt mit Hilfe eines dem Gasentwickler C zu entnehmenden Kohlensäurestromes, der zunächst noch eine Waschflasche passiert. Der Apparat B ist mit Kalilauge gefüllt.

Nachdem die Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure verdrängt worden ist, wird der Hahn h geschlossen und das Rohr r zum Glühen erhitzt. Ist nach etwa 5 Min. das Bleisuperoxyd in Bleioxyd u. Sauerstoff zerfallen, so führt man letzteren vermittelst eines einige Minuten währenden Kohlensäurestromes in die Meſsröhre über und liest das Volum ab. Nun schlieſst man h wieder und leitet Chlor über das gebildete Bleioxyd, indem man Salzsäure aus dem Trichter t in das Kölbchen k flieſsen läſst u. dieses gelinde erwärmt, worauf man den neuerdings frei gewordenen Sauerstoff in der schon erwähnten Weise auffängt und miſst. Dieser Teil des Versuches nimmt ca. 15 Min. in Anspruch.

Die Zahlenresultate, welche die Vff. mitteilen, sind sehr befriedigend. (Z. phys.-chem. Unterr. **12**. 281—82.) ARENDT.

Anorganische Chemie.

A. Fock, *Chemisch-krystallographische Notizen. 1. Calciumchromat*, $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$, rhombisch-holoëdrisch, 0,69416 : 1 : 0,73877. Beobachtet: {100}, {010}, {001}, {110}, {120}, {101}, {103}, {0 . 11 . 4}, {223}. Tafeln nach {010}. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. Ebene der optischen Axen {001}, erste Mittellinie-Axe a, sehr groſser optischer Axenwinkel. — *2. Samariumsulfat*, $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, monoklin-holoëdrisch (isomorph mit den Sulfaten des Di, Y, Er), 3,0326 : 1 : 2,0057, ac = 62° 30′. Beobachtet: {001}, {100}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{1}$11}, {111}, {$\bar{2}$11}. Etwas gelbliche, glänzende, stumpfe Pyramiden. Flächen meist gestreift. Vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis {001}. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, erste Mittellinie nur wenig (scheinbar ca. 5°) gegen die Normale zu {001} im stumpfen Winkel β geneigt. — *3. Thoriumsulfat*, $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$, monoklin-holoëdrisch. Beobachtet: {100}, {001}, {010}, {110}, {011}, {$\bar{1}$01}. Glänzende Prismen nach der Vertikalaxe, stets verzwillingt (nach {100} u. {001}), weshalb die Flächen zumeist mehrfache Spiegelbilder geben. Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach {011} u. {010}, minder vollkommen nach {001}. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, erste Mittellinie in der Symmetrieebene und 16° gegen die Vertikalaxe im spitzen Winkel β geneigt. Positive Doppelbrechung. (Z. Krystall. **32**. 250—53. Berlin.) HAZARD.

C. E. Linebarger, *Über die Oberflächenspannungen von Gemischen von Schwefelsäure und Wasser und die molekulare Masse der Schwefelsäure.* Es wurde eine groſse Anzahl von Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen in gleicher Weise wie früher gemacht (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 514; C. **96**. II. 230). Die Resultate zeigen, daſs sowohl die Addition von Wasser zu Schwefelsäure, als auch von Schwefelsäure zu Wasser die Oberflächenspannung der Fll. erhöht. Das Ansteigen der Oberflächenspannung der S. bei geringem Wasserzusatz ist besonders stark. Das

Maximum wurde bei der Mischung ungefähr gleicher Teile beobachtet. „Für starke Lsgg. von Schwefelsäure in W. hat Temperaturänderung nur geringen Einfluſs auf die Oberflächenspannung". Aus diesen niedrigen Werten für die Temperaturkoeffizienten lassen sich Schlüsse auf den Grad der molekularen Polymerisation der reinen S. ziehen. Nach Ramsay und Shields ist nämlich der Polymerisationsgrad einer Fl. um so gröſser, je kleiner die Veränderung ihrer Oberflächenenergie mit der Temperatur ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 5—11. Januar. [25/10. 1899.].) Posner.

Victor Lenher und **J. Livingston R. Morgan**, *Das spezifische Gewicht und der elektrische Widerstand des metallischen Telluriums.* Für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde Metall genommen, das zweimal im Wasserstoffstrom destilliert worden war. Das D. (im Pyknometer mit W. bestimmt) wurde zu 6,1993 im Mittel aus drei Bestimmungen gefunden. Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes bot groſse Schwierigkeiten, weil das Metall wegen seiner groſsen Krystallisationsneigung kaum in eine geeignete Form zu bringen war. Als Mittelwert des spezifischen Widerstandes wurde etwa 500 erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 28—31. Januar. [2/1.] Havemeyer. Lab. of Columbia University.) Posner.

E. P. Perman und **G. A. S. Atkinson**, *Dampfdichte des Broms bei hohen Temperaturen.* Die Dampfdichte wurde nach der Dumas'schen Methode unter Bestimmung des Broms durch Aufnahme in Jodkaliumlsg. bei Temperaturen zwischen 650 und 1050° bestimmt. Es ergab sich eine Abnahme des Molekulargewichtes von 80 bei 650° auf 74,3 bei 1050°. Bei 1040° nahm die Dichte mit fallendem Druck von 76 bei 755 mm auf 71,8 bei 47,3 mm ab. (Proc. Royal Soc. London **66**. 10 bis 19. 9/2. [7/12.* 1899.].) Bodländer.

W. N. Hartley und **James J. Dobbie**, *Die Absorptionsspektren von Ammoniak etc.* Soret und dann Hartley und Huntington haben gezeigt, daſs die reinsten Formen des im Handel vorkommenden Ammoniaks eine Substanz enthalten, die einen Absorptiosstreifen geben, der wahrscheinlich auf Spuren eines Konstituenten des Gasflüssigkeit zurückzuführen ist. Eine wss. Lsg. von gewöhnlichem Ammoniak von 150 mm Dicke, die 2,5 g Ammoniak in 100 ccm enthält, giebt einen breiten Absorptionsstreifen zwischen $1/\lambda$ 3694 (λ 2707) und $1/\lambda$ 4306 (λ 2322). Dieses Band wird weniger ausgeprägt, wenn das Ammoniak in Ammoniumchlorid übergeführt u. dieses mehrmals umkrystallisiert wird. Es fehlt beim Ammoniak, das aus sorgfältig durch Krystallisation gereinigtem Ammoniumoxalat dargestellt ist. Es fehlt auch bei Ammoniak, das durch Reduktion von Hydroxylamin gewonnen wird. Die Vff. schlieſsen daher, daſs die von gewöhnlichem wss. Ammoniak gezeigte Absorption einer Verunreinigung zuzuschreiben ist, die nicht anorganisch ist, sondern wahrscheinlich aus Pyridinbasen besteht. In der That haben sie in gewöhnlichem starken Ammoniak etwa 0,000 14% Pyridinbasen gefunden.

Die Absorption einer normalen Ammoniaklsg. für 200 und 100 mm Dicke wird gemessen. Methylaminchlorhydrat und Hydroxylaminchlorhydrat zeigen keine Absorption, und sind beide stark diaktinisch. Eine Lsg. des ersteren (2,5 g Methylamin in 100 ccm W.) zeigte bei 150 mm Dicke keine Absorption, eine ebensolche des letzteren läſst das ganze Spektrum mit Ausnahme einiger Linien im äuſsersten violetten Ende hindurch. Acetaldoxim und Acetoxim zeigen beträchtliche Absorption. Eine Lsg. des ersteren (1,25 g in 100 ccm W.) absorbiert bei 150 mm Dicke alle Linien jenseits $1/\lambda$ 3323 (λ 3009), eine Schicht von 25 mm Dicke einer Lsg., welche 1 Mol. in Milligrammen in 20 ccm enthält, giebt ein kontinuierliches Spektrum bis $1/\lambda$ 3952 (λ 2530). Acetoxim zeigt eine wenig gröſsere Absorption. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 14—15. 6/2.) Posner.

L. Ouvrard, *Über die Borate der Magnesiareihe.* Unter Anwendung der früher (S. 454) beschriebenen Methode stellte Verfasser noch die folgenden Borate dar: *Zinkborat*, $Bo_2O_3 \cdot 3ZnO$, flache Prismen, werden durch w. W. unter B. von Zinkoxyd und Borsäure zers., all. in verd. SS. — Beim Ändern der angewandten Menge Borsäureanhydrid wurden andere Zinkborate erhalten, über welche Rf. später berichten wird. — *Manganborat*, $Bo_2O_3 \cdot 3MnO$, braune, durchsichtige auf polarisiertes Licht einwirkende Nadeln. — *Nickelborat*, $Bo_2O_3 \cdot 3NiO$, hellgrüne Prismen, l. in SS., bei Einw. von W. nicht zers. — *Kobaltborate.* Unter Anwendung von Kobaltchlorid u. Borsäureanhydrid in molekularen Mengen wurde ein Kobaltborat von der Zus. $Bo_2O_3 \cdot 2CoO$, rotviolette Prismen erhalten, während bei Verminderung des Borsäureanhydrids das Triborat $Bo_2O_3 \cdot 3CoO$, rosenrote Rhomben, entstanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 335—38. [5/2.*].) Hesse.

Hugh Marshall, *Die Persulfate von Rubidium, Cäsium und Thallium.* Rubidium- und Cäsiumpersulfate wurden aus Ammoniumpersulfat durch doppelte Umsetzung dargestellt. Die Salze sind monoklin, also nicht isomorph mit dem Kaliumsalz (triklin), sondern mit dem Ammoniumsalz. Da Mischungen des Kaliumsalzes mit den anderen in monoklinen Krystallen erhalten worden sind, obwohl in ihnen das Kaliumsalz vorherrschte, liegt hier eine isodimorphe Gruppe vor. Das Thalliumsalz wurde nicht rein erhalten. Mischungen mit Ammoniumpersulfat krystallisierten monoklin. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 48. Januar. [Oktober 1899.] Edinburgh. University.) Posner.

Louis Kahlenberg, *Notiz über die Bereitung von metallischem Lithium.* Als Lösungsmittel verwendet der Vf. einen Stoff, welcher durch das abgeschiedene Metall möglichst wenig verändert wird. Die bisherigen Verss. haben ergeben, daſs Lithium von silberweiſser Beschaffenheit erhalten wird beim Elektrolysieren einer Lithiumchloridlsg. in Pyridin zwischen einer Kohleanode und einer Kathode aus Eisen. Platin kann auch als Kathode verwendet werden, nicht aber als Anode, weil dabei Lsg. stattfindet. Ein Diaphragma ist entbehrlich, die augewendete Kathodenstromdichte betrug 0,2—0,3 Amp. für 100 qcm.

Die Methode ist mit Bezug auf die ökonomische Verwertbarkeit und die Ausdehnbarkeit des Verfahrens noch nicht vollständig ausgearbeitet. (The Journ. of PhysicalChem. **3**. 601—3. Dez. [14/4. 1899.] Madison. University of Wisconsin. Lab. of Phys. Chem.) Böttger.

Stefan Meyer, *Bemerkung zu der Abhandlung der Herren H. du Bois und O. Liebknecht: Molekulare Suszeptibilität der Salze seltener Erden.* Die in Frage stehende Abhandlung von du Bois u. Liebknecht (S. 93) enthält nach Ansicht des Vf.'s bezüglich der seltenen Erden nur insofern Neues, als der Paramagnetismus des Pr u. Nd, der beiden Bestandteile des paramagnetischen Di, nachgewiesen wurde. Für La, Ce, Di, Y u. Er liegen bereits ältere, von Wiedemann u. Quincke, bezw. Angström, ausgeführte Bestimmungen vor. Weiter sei die Thatsache, daſs es sich hier um eine Reihe von Elementen handele, die in gleichen Verbb. ebenso stark u. stärker magnetisch sind, als diejenigen der Eisengruppe, von ihm (Vf.) zuerst nachgewiesen. Ferner bestreitet Vf., daſs quantitative Vergleiche zwischen den von du Bois u. Liebknecht an gel. Salzen und den von ihm an trocknen Verbb. gefundenen Zahlen nicht möglich seien. Ein solcher Vergleich zeige vielmehr, daſs die von du Bois u. Liebknecht gefundenen Zahlen sehr gut mit den von ihm erhaltenen Werten (S. 5) übereinstimmen. Der Paramagnetismus des Y rührt aller Wahrscheinlichkeit nach von Beimengungen her; das Gleiche dürfte auch für das nie völlig erbiumfreie Yb der Fall sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 320—21. 12/2. [Jan.] Wien. Phys.-Inst. d. Univ.) Düsterbehn.

O. Liebknecht und **A. P. Wills**, *Molekulare Suszeptibilität paramagnetischer Salze der Eisengruppe.* Vff. haben nach der Methode der unmagnetischen Lsgg. (S. 93) die molekulare Suszeptibilität von 36 Salzen der Metalle Cr, Mn, Fe, Co, Ni u. Cu, u. zwar im allgemeinen an den genügend l. Fluoriden, Chloriden, Bromiden, Jodiden, Sulfaten u. Nitraten gemessen. Aus den Zahlen, die im Original in einer Tabelle zusammengestellt sind, lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die molekulare Suszeptibilität zeigt den bekannten Anstieg von Cr zu Mn u. Fe, um dann allmählich bis zum Cu abzufallen. Sämtliche vier Halogensalze konnten nur beim zweiwertigen Mn, Co u. Ni einwandsfrei unters. werden; es ergiebt sich hier eine regelmäfsige Zunahme vom Fluorid zum Chlorid mit nachfolgender Abnahme bis zum Jodid. Auffallend ist die durchweg nahe Übereinstimmung der Chloride u. Nitrate. Ausführlich sind die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in den Annalen der Physik [4] 1. 178 ff. mitgeteilt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 443—45. 12/2. (Dez. 1899.] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Hanns Freiherr von Jüptner, *Beitrag zur Lösungstheorie von Eisen u. Stahl.* Es werden auf Grund der Verss. von ROBERTS-AUSTEN über die FF. von kohlenstoffhaltigem Eisen Berechnungen des Molekulargewichtes des gelösten Kohlenstoffs angestellt. Es läfst sich nicht erkennen, ob der Vf. die Zus. des Bodenkörpers bei diesen Berechnungen in Betracht gezogen hat, oder ob er als solchen das reine Eisen angesehen hat. Der Vf. nimmt an, dafs das Molekulargewicht des gelösten Kohlenstoffs = 24 sei. Bei gröfseren Kohlenstoffgehalten ist die Schmelzpunktserniedrigung der Konzentration nicht mehr proportional, woraus der Vf. schliefst, dafs das Molekulargewicht bei wachsendem Kohlenstoffgehalt steigt. Es werden auch Berechnungen über das Molekulargewicht des im Martensit u. Austenit enthaltenen Kohlenstoffs angestellt. Der Vf. nimmt an, dafs im Austenit der freie Kohlenstoff und das freie Eisen in Form von Ionen vorhanden seien. Zum Schlufs wird auf Verss. hingewiesen, aus denen hervorgeht, dafs der Kieselsäuregehalt des fertigen Schweifseisens zuweilen höher ist, als der der Rohluppen, aus denen es hergestellt ist. Das beruht auf einer Reduktion der eingeschlossenen Schlacke durch das Silicium des Eisens, da dessen Menge gleichzeitig abnimmt. (Österr. Z. Berg-Hütt. **48**. 15—18. 29—31. 86—88. 13/1. 20/1. 17/2.) BODLÄNDER.

Maurice François, *Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf Merkurdiammonium.* Erhitzt man Merkurijodid mit einem grofsen Überschufs von konz. NH_3, so entsteht nach der Gleichung:

$$2HgJ_2 + 4NH_3 + H_2O = 3NH_4J + Hg_2NJH_2O$$

das unl. *Dimerkurammoniumjodid.* Bei genauerer Unters. dieser Rk. fand Vf., dafs bei dieser Rk. (bei Anwendung von wenig NH_3) sich zuerst das *Merkurdiammoniumjodid*, $HgJ_2 \cdot 2NH_3$, bildet welches dann bei weiterer Einw. von NH_3 in Hg_2NJ und NH_4J zers. wird. Diese Einw. des konz. NH_3 auf Merkurdiammoniumjodid ist begrenzt und umkehrbar. Im Augenblick des Gleichgewichtes enthält ein bestimmtes Vol. der ammoniakalischen Fl. eine für eine bestimmte Temperatur u. Konzentration konstante Menge freien Ammoniumjodids. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 332—35. [5/2.*].) HESSE.

B. Grützner, *Über eine Doppelverbindung des Silberfluorids mit Fluorammon.* Es gelang dem Vf., ein kryst. *Silberammoniumfluorid*, $2NH_4F + AgF + H_2O$, darzustellen, indem er die Verss. von H. v. HELMOLT (Z. anorg. Ch. **1893**. 115; C. **93**. I. 463), welcher diese Verb. vergeblich darzustellen versuchte, etwas abänderte. Löst man frisch gefälltes Ag_2O in einer k. bereiteten, sehr konz. wss. Lsg. von kryst. Fluorammonium bei gewöhnlicher Temperatur auf und stellt die mittels Saugpumpe filtrierte Lsg. in Eiswasser, so scheidet sich das Doppelsalz in weifsen

Nädelchen aus. Ausbeute gering. (Arch. der Pharm. **238**. 1—3. 31/1. [21/11. 1899.] Breslau. Pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

N. S. Kurnakow, *Über Verbindung von Metallen*. Vf. bezeichnet die zwischen einem Metall M und einem Säureradikal X möglichen Verbb. durch die Reihe $M_mX \cdots MX \cdots MX_m$. Ist M ein Alkalimetall und X ein Halogen, so ist nach der üblichen Anschauung nur MX möglich. Da aber nach dem periodischen System die Summe der O- und H-Valenzen eines Elementes 8 ist, so können die Verbb. gleichnamiger Elemente einen hohen Typus erlangen, z. B. ClX_7, KM_7; besonders bei Vergröfserung der aktiven M. von Halogen, resp. Metall. Diese Komplexe X_m und M_m entstehen auf Kosten ihrer (negativen) Säurevalenzen, resp. ihrer (positiven) metallischen Valenzen. Der Komplex X_m, dessen Typus von den O-Valenzen des X abhängt, ist nach Vf. in Polyhaloiden, -sulfiden, Peroxyden, Doppelsalzen u. Derivaten komplexer SS. enthalten. M_m ist in Quadrantoxyden, Subchloriden des K, Na, Li, Hg u. in Metalllegierungen enthalten. In letzteren werden also die Verbb. durch den Typus der metallischen oder H-Valenzen bestimmt. Vf. untersucht die Legierungen von Na und K mit Hg, Cd, Pb, Bi.

Na- und K-Amalgame. Es wurden in einem eisernen Cylinder unter einer Paraffinschicht ca. 600 g geschmolzener Amalgame von steigendem Hg-Gehalt unter andauerndem Rühren zum beginnenden Erstarren gebracht; in manchen Fällen mufste geimpft werden. Die graphisch — der ansteigende Gehalt an Hg in Atomprozenten als Abscisse, der F. als Ordinate — dargestellte Kurve (Löslichkeitskurve) ergiebt eine geradlinig bis zum eutektischen Gemisch abfallende, mit 3—4 Knicken aufsteigende u. einem Knick abfallende Linie. Das Maximum bei der Na-Kurve liegt bei 346,0° u. entspricht der Verb. $NaHg_2$. Beim K. liegt das ebenfalls einer Verb. KHg_2 entsprechende Maximum bei 269,7°. Sekundäre Temperaturmaxima sind nicht vorhanden, da die von $NaHg_2$, resp. KHg_2 abweichenden Verbb. unter Zers. schm. Die nach unten gerichteten Knickpunkte der Kurve lassen jedoch auf die wahrscheinliche Zus. der betreffenden festen Phase schliefsen. Vom Punkte des eutektischen Gemisches bis zum folgenden Knicke krystallisieren hexagonale Tafeln von über 2 cm Breite. Ist ihre Zus. auch schwankend, so läfst doch die Stetigkeit des entsprechenden Kurvenstückes und sein Hinüberragen über die Ordinate, welche der Verb. Na_3Hg = 2,559 : 1 (Atome) entspricht, schliefsen, dafs entgegen E. MAEY (Z. physik. Ch. **29**. 136) die Zus. dieser Krystalle Na_nHg bei $n \leq 2,5$ ist, also wohl Na_5Hg_2 oder Na_2Hg. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, stellt Vf. folgende chemische Verbb. fest: Na_nHg, $n \leq 2,5$, wohl Na_2Hg (MAEY Na_3Hg); NaHg, $NaHg_n$, $2 > n > 1$; $NaHg_2$; $NaHg_n$, $5 > n > 1$, wohl $NaHg_4$; $NaHg_5$ oder $NaHg_6$. KHg; KHg_2; KHg_n, $3,28 > n > 2$, wohl KHg_3; KHg_n, $6,3 > n > 3,28$, wohl KHg_5 oder KHg_6; KHg_n, $10,5 > n > 6,3$, KHg_{10} (MAEY KHg_{11}).

Mit **A. N. Kusnezow** hat Vf. die Legierungen von Na mit Cd, Bi u. Pb, teilweise unter Zuhilfenahme eines thermoelektrischen Pyrometers nach LE CHATELIER, untersucht. Auch hier giebt die graphische Kurve 3 ausgezeichnete Maxima für $NaCd_2$ bei 395°, Na_2Pb bei 420°, Na_3Bi bei 720°. Diese Kurven geben ebenfalls Knickpunkte, doch ist die Unters. noch nicht spruchreif.

Vf. behält sich genauere Unterss. vor. Verss. an Na mit Sn und Sb, Li mit Hg sind schon begonnen und ergeben gleichfalls Maxima, deren Temperaturen bei der Temperatur des Erweichens von Glas liegen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 927—48. Mit 5 Tabellen u. 2 Figg. 3/2. [16/11. 1899.] St. Petersburg. Berginstitut.) DAUGE.

Organische Chemie.

W. Tischtschenko, *Über die Einwirkung von amalgamiertem Aluminium auf Alkohole. Aluminiumalkoholate, ihre Eigenschaften und Reaktionen.* (Schlufs.) Vgl. S. 10. Chlorwasserstoff wirkt auf Aluminiumalkoholate nach der Gleichung:

$$Al(OR)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3ROH$$

ein, doch geht die Rk. nur glatt von statten, wenn man in CCl_4 unter Kühlung arbeitet. So gab Aluminiumisobutylat dünne, hygroskopische Nadeln *einer Verbindung* von $AlCl_3$ mit Isobutylalkohol von der Formel $AlCl_3 \cdot 3C_4H_{10}O$; Aluminiumpropylat gab die *Verbindung* $AlCl_3 \cdot 3C_3H_7OH$. Jodäthyl, Äthylenbromid und Chlf. wirken auf Aluminiumalkoholate weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° ein. Das Aluminiumisopropylat reagiert mit Dibrompropylalkohol nach der Gleichung:

$$Al(C_3H_7O)_3 + 3CH_2BrCHBrCH_2OH = Al(CH_2BrCHBrCH_2O)_3 + 3C_3H_7OH.$$

Da die Rk. nicht quantitativ vor sich geht, so benutzt man PAe. als Trennungsmittel des Isopropylats vom *Aluminat des Dibrompropylalkohols;* letzteres ist in ihm unl.; es bildet eine zähe, farblose, hygroskopische M. und wird durch W. in Aluminiumhydrat u. Dibrompropylalkohol zerlegt. — Acetylchlorid wirkt auf Aluminiumäthylat nach der Gleichung:

$$Al(OC_2H_5)_3 + 3C_2H_3OCl = AlCl_3 + 3C_2H_3OC_2H_5O$$

unter B. von Essigsäureäthylester ein. — Essigsäureanhydrid giebt mit Aluminiumäthylat nach der Gleichung:

$$Al(OC_2H_5)_3 + 3(C_2H_3O)_2O = Al(C_2H_3O_2)_3 + 3C_2H_5O \cdot C_2H_3O$$

Essigsäureäthylester und das zuerst von Adrianowsky (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **11**. 116; C. **79**. 275) in trockenem Zustande erhaltene neutrale Aluminiumacetat. Vf. empfiehlt diese Methode zur Darst. neutraler Aluminiumsalze organischer SS. — Bei Einw. von CO_2 auf Aluminiumäthylat in Benzollsg. resultiert die *Verbindung* $Al(CO_2C_2H_5)(OC_2H_5)_2$; sie ist eine harte, halbdurchsichtige M., welche in k. W. langsam, in h. W. schneller CO_2 abgiebt. — Mit flüssiger SO_2 bildet das Aluminiumäthylat ebenfalls eine basische *Verbindung* $Al(OSO_2C_2H_5)_2(OC_2H_5)$; sie entwickelt bei Einw. von SS. in W. oder beim Aufbewahren SO_2. Die beiden letzten Prodd. bilden die ersten Beispiele von Verbb. bestimmter Zus. zwischen Al und Kohlensäure oder schwefliger Säure. — Aluminiumäthylat giebt mit Acetaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur neben aldehydartigen Prodd. auch Essigsäureäthylester. Diese interessante Rk. soll vom Vf. noch näher untersucht u. auf andere Aldehyde ausgedehnt werden. — Mit Aceton giebt Aluminiumäthylat nicht bestimmbare Kondensationsprodd. — Auf Essigester wirkt Aluminiumäthylat weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 185° ein. Alle angeführten Rkk. sollen dazu dienen, den Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zwischen Aluminium- u. Natriumalkoholaten klarzustellen.

Vf. beschäftigt sich weiter mit der trockenen Dest. von Aluminiumalkoholaten. Er stellt die einschlägige Litteratur zusammen u. giebt alsdann die Resultate seiner eigenen Unterss. Bei vorsichtigem Erhitzen von Aluminiummethylat erhält man ein durch Schwefelsäure vollständig absorbierbares Gas, den Methyläther:

$$2Al(CH_3O)_3 = Al_2O_3 + 3(CH_3)_2O.$$

Ferner entstehen kleine Mengen Acetaldehyd. — Aluminiumäthylat giebt beim Erhitzen, aufser Al_2O_3 als Rückstand, Äthylalkohol, Äthyläther, Aldehyd u. Äthylen, ferner etwas Wasserstoff und Methan. — Erhitzt man Aluminiumpropylat zuerst in Wood'scher Legierung, dann über freiem Feuer, so erhält man als Zersetzungsprodd.

Al_2O_3, Propylalkohol, Propyläther und etwas Aldehyd; das gebildete Gas bestand aus Propylen, Wasserstoff u. etwas Methan (?). — Das Aluminat des Isobutylalkohols giebt beim Erhitzen analoge Prodd.: Isobutylalkohol, Isobutyläther u. aldehydartige Verbb.; das entstandene Gas enthält zumeist ungesättigte KW-stoffe, wenig gesättigte und etwas Wasserstoff. — Aluminiumisopropylat giebt beim Erhitzen Propylen, Isopropylalkohol und etwas Isopropyläther. — Das Aluminat des Trimethylcarbinols zerfällt schon bei 135—140°. Es entstehen Trimethylcarbinol und Isobutylen. Aus diesen Beispielen folgert Vf., dafs beim Erhitzen der Aluminiumalkoholate zunächst die Reaktion:

$$2\,Al(OR)_3 = Al_2O_3 + 3\,R_2O$$

vor sich geht. Ist der entstandene Ä. unbeständig, so treten weitere Umsetzungen ein:

$$(C_nH_{2n+1})_2O = H_2O + 2\,C_nH_{2n};$$
$$2\,Al(C_nH_{2n+1}O)_3 + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 6\,C_nH_{2n+1}OH.$$

Um die B. der übrigen Prodd. der trockenen Dest. der Aluminiumalkoholate zu erklären, hielt Vf. es für nötig, die Zers. verschiedener ÄÄ. und AA. durch hohe Temperatur zu studieren. Bei vorsichtigem Erhitzen von Methyläther beim Durchleiten durch eine Verbrennungsröhre erhält man Formaldehyd u. Methan, ferner CO und H_2. Die Menge der letzteren wächst mit der Temperatur:

$$CH_3{-}O{-}CH_3 = CH_2O + CH_4 \quad \text{und:} \quad CH_3OCH_3 = CH_4 + CO + H_2.$$

Die zweite Gleichung wird erklärlich, da Formaldehyd bei höherer Temperatur in Wasserstoff und Kohlenoxyd zerfällt. — Methyläther und Methylpropyläther zerfallen beim Durchleiten durch eine glühende, mit Glasscherben angefüllte Röhre nach den Gleichungen:

$$CH_3{-}O{-}C_nH_{2n+1} = CH_2O + C_nH_{2n+2} \quad \text{und}$$
$$CH_3{-}O{-}C_nH_{2n+1} = CH_4 + C_{n-1}H_{2n-1}CHO.$$

Aufser den gesättigten KW-stoffen entstehen aber auch ungesättigte, ferner CO und H_2. Dies kann durch Zerfall der ÄÄ. in Äthylenkohlenwasserstoff u. W. und durch weitere Zers. der gesättigten und ungesättigten KW-stoffe und der Aldehyde geschehen. Weitere Experimentalstudien ergaben die Richtigkeit einer derartigen Behauptung. — Äthyläther zers. sich bei hoher Temperatur hauptsächlich in Aldehyd und Grenzkohlenwasserstoffe; aufserdem entstehen ungesättigte KW-stoffe, CO u. H_2. — Propyläther zeigt ein analoges Verhalten. In beiden Fällen bildet sich Formaldehyd in kleiner M. Die Quelle für die Kohlenoxydbildung sind die Aldehyde, denn sowohl Acetaldehyd wie Propionaldehyd geben bei hoher Temperatur grofse Mengen CO neben CH_4, wenig C_2H_6, ungesättigten KW-stoffen und H_2.

In einem besonderen Abschnitt bespricht Vf. die Stellung, welche die Aluminiumalkoholate unter den ähnlichen Verbb. anderer Elemente einnehmen. Er findet, dafs die Zinkalkoholate den Aluminiumalkoholaten in bezug auf die Zersetzungsprodd. bei höherer Temperatur ungemein ähnlich sind. — Ferner stellt der Vf. die Litteraturangaben über die Ursache der Reaktionsfähigkeit des amalgamierten Aluminiums zusammen. Er geht auf die Angaben von Henze (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 677; C. **78**. 380) u. Hillyer (Amer. Chem. J. **19**. 599; C. **97**. II. 400) ein u. widerlegt die Erklärungsverss. von Wislicenus (J. pr. Chem. **54**. 18; C. **96**. II. 772). Am meisten scheint ihm die Erklärung von Ditte (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 919; C. **99**. I. 166) und Wehrén (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1798; C. **91**. II. 451) den experimentellen Thatsachen zu entsprechen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 784 bis 872. 3/2. St. Petersburg. Univ.-Lab.) Lutz.

A. Partheil und **A. van Haaren**, *Phosphorquecksilber und Phosphoniumverbindungen.* Analog der früher (Arch. der Pharm. **237**. 121; C. **99**. I. 888) erfolgten

Darst. der Hexaalkyldiarsoniumverbb. versuchten Vff. durch Einw. von Jodalkyl auf Quecksilberphosphid zu entsprechenden hexaalkylierten Diphosphoniumverbb. zu gelangen. Statt dessen wurden jedoch *Tetraalkylphosphoniumverbindungen* erhalten. Das für diese Zwecke brauchbare Quecksilberphosphid P_2Hg_3 konnte auf dem von AMORT für As_2Hg_3 eingeschlagenen Wege (l. c.) nicht erhalten werden.

Experimenteller Teil, bearbeitet von **A. van Haaren.** Einw. von PH_3 auf $HgCl_2$. Es wurde versucht, durch Einleiten von PH_3 in eine alkoh. 6%ige oder konz. Lsg. von $HgCl_2$ P_2Hg_3 darzustellen. Statt dessen wurde nur der ROSE'sche Körper $(PHg_2Cl \cdot HgCl_2)_2 + 3H_2O$ erhalten. Leitet man hingegen PH_3 (aus Phosphorzink und HCl dargestellt) in eine verd. (2%ige) $HgCl_2$-Lsg., so entsteht anfangs auch ein gelber Nd., welcher jedoch nach längerem Kochen dunkelbraun wird und Hg, P und wenig Cl enthält (Formel konnte nicht aufgestellt werden). Auch durch Einw. von PH_3 auf trockenes $HgCl_2$ (analog der Darst. des Sb_2Hg_3 nach MANNHEIM) konnte kein P_2Hg_3 erhalten werden. Das zu nachfolgenden Verss. verwandte P_2Hg_3 wurde daher nach GRANGER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **7.** 755; C. **93.** I. 204) dargestellt.

Tetraäthylphosphoniumquecksilberjodid, $P(C_2H_5)_4J \cdot 2HgJ_2$, entsteht durch fünfstündiges Erhitzen von P_2Hg_3 mit der doppelten Menge C_2H_5J auf 160° (Rohr), gelbe Nädelchen aus h. Aceton und A. vom F. 117°, unl. in W. und Ä. Die Verb. geht, mit Ag_2O in alkoholischer Lsg. digeriert, in *Tetraäthylphosphoniumhydroxyd*, $P(C_2H_5)_4OH$, über, kryst. hygroskopische M. Die Base giebt mit HCl ein Chlorid, $P(C_2H_5)_4Cl$, welches mit $HgCl_2$ ein Doppelsalz, $P(C_2H_5)_4Cl \cdot 2HgCl_2$, weiße Nädelchen, mit $AuCl_3$ ein Salz, $P(C_2H_5)_4Cl \cdot AuCl_3$, goldglänzende Nädelchen vom F. 179°, mit $PtCl_4$ ein in A. wl. Salz, $[P(C_2H_5)_4Cl]_2 \cdot PtCl_4$, liefert. — Ein aus Triäthylphosphin und C_2H_5J dargestelltes $P(C_2H_5)_4J$ gab mit HgJ_2 nur die Verb. $[P(C_2H_5)_4J]_2 \cdot HgJ_2$, farblose Blättchen vom F. 202°. Letzteres bildete, mit C_2H_5J und HgJ_2 im Rohr auf 160° erhitzt, die oben genannte Verb. $P(C_2H_5)_4J \cdot 2HgJ_2$, aus welcher dieselbe Base und die gleichen Doppelsalze wie oben dargestellt werden konnten.

Tetramethylphosphoniumquecksilberjodid, $P(CH_3)_4 \cdot 2HgJ_2$. Darst. wie oben, gelbe Prismen aus sd. A., F. 172°. — $P(CH_3)_4Cl \cdot HgCl_2$, weiße Nadeln aus h. W., F. 249°. — $[P(CH_3)_4Cl]_2 \cdot PtCl_4$, gelbe Oktaeder, in A. und Ä. unl. — $P(CH_3)_4 \cdot AuCl_3$, gelbe Nadeln aus h. W., in A. swl. (Arch. der Pharm. **238.** 28—42. 31/1. [31/12. 1899.] Bonn.) v. SODEN.

Leopold Kohn, *Die Molekulargröße der Aldole.* Vf. studiert nach dem von ihm früher (Monatshefte f. Chemie **20.** 505; C. **99.** II. 737) beschriebenen Verf. zur *Dampfdichtebestimmung* unter beliebigem Druck das Mol.-Gew. der Aldole, die frisch dargestellt in einer leicht beweglichen Phase auftreten, nach längerem Stehen aber in eine zähe oder feste übergehen; letztere nannte WURTZ *Paraldol*; dieselbe geht bei der Dest. im Vakuum wieder in erstere über. Vf. findet, wie dies schon MAGNANINI (Rendic. Accad. Napoli Mai **1889**) am Acetaldol durch kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung nachwies, daß die Dämpfe der ersten Phase monomolekular, die der zweiten dimolekular sind, u. schließt auf eine analoge Beschaffenheit der flüssigen Phasen. — Die zähen u. die festen Aldole stellen nur verschiedene Reinheitsstufen desselben Körpers dar, und dementsprechend sind *Paraldol* u. *zäher Aldol* nicht verschiedene Prodd. — Die Erscheinung der *abnormen Dampfdichten* erklärt Vf. durch die verschiedene Größe der Mol. in fl. u. gasförmigem Zustand u. findet sie stets an die Ggw. einer Hydroxylgruppe gebunden; er weist auf die Analogie mit den Aldolen hin, die aber vor allen anderen Verb. mit abnormen Dampfdichten dadurch ausgezeichnet sind, daß sie schon als solche in zwei Modifikationen auftreten. Das Studium der Aldole in dissociierenden u. associierenden Lsgg. behält sich Vf. vor. — Vorstehende Bemerkungen erhärtet Vf. an einer größeren Zahl z. Tl. neu dargestellter

Aldole. — *Aldol*, $C_6H_{10}O_2$, aus *Form- und Isobutyraldehyd* von WESSELY, Kp_{15}. 85°. *Oxim*, $C_6H_{10}ONOH$; Kp_{18}. 129°. — *Aldol*, $C_6H_{10}O_2$, aus *Acet- u. Propionaldehyd* von SCHMALZHOFER, Kp_{10}. 92°. — *Aldol*, $C_7H_{14}O_2$, aus *Isobutyr- u. Propionaldehyd* von KOHN, Kp_{10}. 98°. — *Aldol*, $C_7H_{14}O_2$, aus *Acet- und Isovaleraldehyd* von WOGRINZ, Kp_{16}. 100°. (Monatshefte f. Chemie **21**. 80—97. 31/1. [30/11. 1899.] Univ.-Lab. von LIEBEN. Wien.) RUFF.

Friedrich Gach, *Zur Kenntnis des Acetylacetons*. Vf. beschreibt zunächst eine Reihe von vergeblichen Reduktionsverss. am Acetylaceton zur Verbesserung der Ausbeute an dem von COMBES daraus dargestellten Glykol, $CH_3\cdot CHOH\cdot CH_2CHOH\cdot CH_3$, die ihn veranlafsten, die eigenartigen Metallverbb. des Acetylacetons zu studieren. Die erzielten Resultate decken sich im allgemeinen mit den von URBAIN u. DEBIERNE über denselben Gegenstand bereits veröffentlichten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 302; C. **99**. II. 525.) Nachzutragen sind noch folgende Salze: *Nickelacetylaceton*, hellgrüne, quadratische, durchsichtige Krystalle aus Bzl. F. 228°; Kp_{11}. 220—235°. l. in W., Chlf., A., Aceton, Essigäther, Bzl. u. Eg., unl. in Ä. u. Lg. — *Kobaltoacetylaceton*, feine, rosenrote Nadeln aus Chlf., l. sich wie das vorige Salz. — *Zinkacetylaceton*, lange, weifse Nadeln. F. 124° unter Sublimation und teilweiser Zers. Durch w. Wasser zers., sonst wie das vorige Salz. — *Molybdänacetylaceton*, kanariengelbe Krystalle, sublimiert über 90°, ohne zu schm.; unl. in W., sonst löslich wie das Ni-Salz. *Quecksilberacetylaceton*, weifses Pulver, $Hg(OH)C_4H_7O_2$, also basisches Salz, unl. in den genannten Lösungsmitteln; zers. bei 105—110°; mit W. im geschlossenen Rohre erhitzt, liefert es noch zu untersuchende Krystalle. F. 192—194°. — Vf. bestimmte nach dem Verf. von BLEIER u. KOHN (Monatshefte f. Chemie **20**. 505; C. **99**. II. 737) die Dampfdichten der Mehrzahl seiner Verbb. u. zeigt, dafs diese sämtlich monomolekular sind und den Formeln $M^{II}R_2$, $M^{III}R_3$ entsprechen. (Monatshefte f. Chemie **21**. 98—117. 31/1. [14/12. 1899.] Univ.-Lab. von LIEBEN. Wien.) RUFF.

H. Thoms, *Über Telfairiaöl.* (Vgl. Notizbl. d. k. botan. Gart. u. Mus. Berlin **1898**. Nr. 15. 196; C. **99**. I. 73.) Nach eingehender Unters. besteht dieses Öl im wesentlichen aus den Glyceriden der Stearin- und Palmitinsäure, sowie der *Telfairiasäure*, das ist einer der Linolsäurereihe angehörigen S. der Zus. $C_{18}H_{32}O_2$, und einer ungesättigten Oxysäure ($C_{24}H_{40}O_3$?). Die Telfairiasäure erstarrt bei + 2° C., Kp_{12}. 220—225°; sie bildet ein krystallinisches *Tetrabromid* vom F. 57—58°, $C_{18}H_{32}Br_4O_2$, und wird mit alkal. 2%ig. Permanganatlsg. bei 0° C. zu einer S. $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ (Tetraoxystearinsäure?) v. F. 177°, in konz. alkal. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur wahrscheinlich zu Azelaïnsäure, F. 105°, oxydiert. (Arch. der Pharm. **238**. 48—58. 31/1. [8/1.] Berlin. pharm. chem. Univ.-Lab.) v. SODEN.

R. Stollé, *Über die Hydrierung des Succinylobernsteinsäureesters.* Die bei der Einw. von Na-Amalgam auf den Ester (I. oder II.) entstehenden Prodd. lassen sich trennen, wenn man die Lsg. mit Salzsäure neutralisiert, das durch Eindampfen gewonnene Salzgemisch mit A. + Salzsäure esterifiziert u. die Ester unter vermindertem Druck fraktioniert. Zuerst geht hierbei *Dihydrosuccinylobernsteinsäureäthylester*

I.

$$C_2H_5O_2C\cdot CH<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot CO_2C_2H_5$$

II.

$$C_2H_5O_2C\cdot C\lessdot\begin{matrix}C(OH)\cdot CH_2\\ CH_2\cdot C(OH)\end{matrix}\gtrdot C\cdot CO_2C_2H_5$$

(*Tetrahydrodioxyterephtalsäurediäthylester*) (III., bezw. IV.) über; dickflüss. Öl; Kp_{14}. 218—219°; wl. in W.; Soda + $KMnO_4$ geben in der Kälte Braunfärbung. — Die mittlere Fraktion, wie auch das Estergemisch, schieden den *Tetrahydrosuccinylobernsteinsäureäthylester* (*Hexahydrodioxyterephtalsäureäthylester*; V.) ab; krystallinische

M. aus A.; F, 135—136°. — Der höchstsd. Teil des Estergemisches erstarrte leicht; er bestand aus der *$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtaläthylestersäure* (VI.), welche durch Abspaltung von W. und A. aus dem Ester V. hervorgegangen sein mufs, und zwar erst während der Dest., da das Rohprod. in äther. Lsg. mit Soda behandelt worden war;

$$\text{III.}\quad C_2H_5O_2C\cdot CH<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ CH_2 \text{———} CO\end{matrix}>CH\cdot CO_2C_2H_5$$

seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 178—179°; l. in Soda; die Verseifung mit verd. NaOH ergab die schon von BAEYER (LIEBIG's Ann. **245**. 143; C. **88**. 831) beschriebene freie Säure. — Durch Behandeln des Salzgemisches mit Methylalkohol und Salzsäure wurden die den beschriebenen Äthylestern analogen Methylester ge-

$$\text{IV.}\quad C_2H_5O_2C\cdot CH<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ CH_2 - C(OH)\end{matrix}>C\cdot CO_2C_2H_5$$

wonnen: *Dihydrosuccinylobernsteinsäuremethylester*, $C_{10}H_{14}O_6$. Dickfl. Öl; Kp_{14}. 211 bis 212°; wl. in W.; mit Soda und $KMnO_4$ Braunfärbung. — *Tetrahydrosuccinylobernsteinsäuremethylester*, $C_{10}H_{16}O_6$. Durchsichtige Tafeln aus Methylalkohol; F. 187°; sublimiert bei schnellem Erhitzen unzers.; l. in $CHCl_3$, kaum l. in Ä. — *$\Delta^{1,4}$-Di-*

$$\text{V.}\quad C_2H_5O_2C\cdot CH<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH(OH)\end{matrix}>CH\cdot CO_2C_2H_5 \qquad \text{VI.}\quad HOOC\cdot C<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH\end{matrix}>C\cdot CO_2C_2H_5$$

hydroterephtalmethylestersäure, $C_9H_{10}O_4$. Breite Nädelchen aus A., die bei 225° schm., bei höherer Temperatur sublimieren und mit Soda + $KMnO_4$ Braunfärbung zeigen (vgl. BAEYER, l. c. und LIEBIG's Ann. **251**. 272; C. **89**. II. 742). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 390—92. 12/2. [25/1.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

G. Frerichs u. **H. Beckurts**, *Zur Kenntnis der Rhodanessigsäuren.* CLAËSSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1349; C. **77**. 626) hat aus chloressigsauren Salzen und Rhodankalium rhodanessigsaure Salze dargestellt, welche mit H_2SO_4 die freie Säure gaben. Aus dem Äthylester derselben erhielt er mit fl. NH_3 Rhodanacetamid. Alle diese Verbb hielt CLAËSSON für Derivate der *normalen Rhodanessigsäure*, $NCS\cdot CH_2\cdot COOH$. Nach seinen weiteren Unterss. geht obige freie S. unter Wasseraufnahme in Carbaminthioglykolsäure, $NH_2COS\cdot CH_2\cdot COOH$, über, welche leicht mit verdd. SS. beim Erwärmen weiter H_2O aufnimmt u. unter Abspaltung von CO_2 u. NH_3 in Thioglykolsäure, $CH_2SH\cdot COOH$ übergeht. Die Carbaminthioglykolsäure, für sich oder mit rauch. HCl erhitzt, spaltet wieder H_2O ab und bildet die sog. Senfölessigsäure, $NH<\begin{matrix}CO-CH_2\\ CO-S\end{matrix}$; nebenbei entsteht Thioglykolsäure.

Das Auftreten zweier isomerer Verbb. bei der Einw. von Rhodankalium auf Chloracetylurethane (Arch. der Pharm. **237**. 304 u. 321; C. **99**. II. 286 u. 420) veranlafste Vff. zu einer Nacharbeitung dieser CLAËSSON'schen Versuche. Sie fanden, dafs die von CLAËSSON beschriebenen Salze u. Ester nicht Verbb. der normalen Rhodanessigsäure, sondern der Isorhodanessigsäure sind, dafs ferner die freie Säure ein Gemisch von normaler und Isorhodanessigsäure ist, und dafs das Amid der normalen Säure angehört. Letzteres ist auffällig und erklärt sich dadurch, dafs das aus dem Isorhodanessigester anfangs entstandene Isorhodanacetamid (vgl. unten) beim Schütteln mit NH_3 in das normale Amid umgewandelt wird. Weder Isorhodanacetamid, noch die Ester der Isorhodanessigsäure liefsen sich durch Erhitzen ihrer Lsgg. etc. in normale Verbb. überführen. Die *Senfölessigsäure* entsteht sowohl aus den Verbb. der *Isorhodanessigsäure* wie aus den normalen Rhodanacetylurethanen mit rauch. HCl. Um die CLAËSSON'sche B.

dieser S. erklären zu können, muſs man bei Einw. der HCl zunächst eine Umwandlung der Isorhodanessigsäure in die normale annehmen, welche dann weiter in Carbaminthioglykolsäure (die nur aus normaler S. entsteht) und dann in Senfölessigsäure übergeht. Die Isorhodanessigsäure bildet mit organischen Basen wie Anilin, Amidophenolen, Hydrazin etc. ausgezeichnet krystallisierende Verbb., welche nicht als einfache Salze, sondern als ringförmige Prodd. aufzufassen sind. — *Isorhodanacetamid*, $CH_2NCS \cdot CONH_2$, bildet sich beim Erhitzen von Rhodankalium mit Chloracetamid in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade. Prachtvolle Krystalle aus verd. A., F. 115°, ll. in h. A. u. in h. W. (Arch. der Pharm. **238**. 9—15. 31/1. [5/12. 1899.] Braunschweig. pharm. chem. Lab. d. techn. Hochschule.) v. Soden.

Berthelot, *Untersuchungen über die Harnsäurereihe.* Vf. hat von einigen der von E. Fischer gewonnenen Purinkörper die Verbrennungswärmen bestimmt und folgende Resultate erhalten: *7-Methylpurin*, $C_6H_6N_4$. Verbrennungswärme für 1 g: 6122 cal. (im Mittel). Molekulare Verbrennungswärme: 820,88 Cal. (konst. Volum) und 820,60 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme aus den Elementen: —47,74 Cal. — *Hypoxanthin* oder *6-Oxypurin*, $C_5H_4N_4O$. Verbrennungswärme für 1 g: 4299,6 cal. Molekulare Verbrennungswärme: 583,57 Cal. (konst. Volum) und 582,69 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme aus den Elementen: +26,86 Cal. — *8-Oxypurin*, $C_5H_4N_4O$. Verbrennungswärme für 1 g: 4368,7 cal. Molekulare Verbrennungswärme: 592,47 Cal. (konst. Volum) und 591,59 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme aus den Elementen: +17,96 Cal. Die beiden Oxypurine zeigen also einen Unterschied der Bildungswärme von +8,9 Cal., welcher dem Konstitutionsunterschied entspricht. — *7-Methylhypoxanthin*, $C_6H_6N_4O$. Verbrennungswärme für 1 g: 5062,3 cal. und 5072,2 cal. Molekulare Verbrennungswärme: 760,08 Cal. (konst. Volum) u. 759,49 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme aus den Elementen: +13,37 Cal.

Aus den ermittelten Resultaten zieht Vf. eine Reihe von Schluſsfolgerungen, von denen folgende erwähnt seien: Bei der Umwandlung des Xanthins in Harnsäure wird durch die Addition eines O-Atomes eine Wärme von +51,4 Cal., bei der Umwandlung von Hypoxanthin in Xanthin eine solche von +69,8 Cal. entwickelt. Hieraus läſst sich die Bildungswärme des *Purins* selbst zu —44 Cal. berechnen, und es ergiebt sich auch ferner daraus, daſs bei der Einführung von O-Atomen nacheinander eine Verminderung der jedes Mal entw. Wärmemenge stattfindet. Diese Thatsache findet sich allgemein, so z. B. in der Indolreihe. — Aus dem Unterschied der Bildungswärme der homologen Purinderivate ergiebt sich, daſs der Ersatz von H durch CH_3 einer Absorption von —13,5 Cal. entspricht, während bei eigentlichen homologen Verbb. ca. 5—6 Cal. entwickelt werden. Infolgedessen ist z. B. der Unterschied (176,8 Cal.) der Verbrennungswärmen von Hypoxanthin u. Methylhypoxanthin gröſser als die gewöhnlich zwischen Homologen stattfindende normale Differenz (157 Cal.). Dadurch wird die vor einigen Jahren von Matignon angegebene Beziehung für den Fall, daſs die eintretende Methylgruppe an N gebunden ist, bestätigt. Wird also ein an einem N-Atom befindliches H-Atom durch CH_3 ersetzt, so findet eine Energievergröſserung des Systems statt. — Aus dem Unterschied der Verbrennungswärmen der homologen Purine kann man für Purin selbst die Bildungswärme —34,2 Cal. berechnen. Aus der Oxydation (oben) ergab sich der Wert —44 Cal. Der Mittelwert zwischen beiden Resultaten: —39 Cal., dürfte von dem wirklichen Wert nicht weit entfernt sein. Jedenfalls ist die B. des Purins aus seinen Elementen eine stark endothermische Rk. Diese Schluſsfolgerung stimmt mit den im allgemeinen bei den Nitrilen beobachteten Daten überein. Nach den Unterss. des Vf.'s zeigen die Nitrile viel kleinere Bildungswärmen, als der Summe der Bildungswärmen der S. und der Base, aus denen das Nitril entsteht, vermindert um die Bildungswärme des entstandenen Moleküls H_2O, entspricht. Das gleiche ist auch

beim Purin der Fall, wenn man dasselbe als eine Art Nitril der Milchsäurereihe betrachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 366—72. [12/2.*].) HESSE.

J. Pinnow, *Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in wässeriger Lösung.* Acetyliert man Arylamine in wss. Lsg. oder Suspension mit Essigsäureanhydrid, so ist es nicht nötig, nach der Vorschrift von HINSBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2962; C. **90**. II. 876) unter Eiskühlung zu arbeiten u. die $1^1/_2$—2-fache theoretische Menge des Anhydrids zu nehmen. Es genügen 5% überschüssiges Säureanhydrid; hat man einen Nitro- oder Polynitrokörper reduziert, so neutralisiert man mit Soda, giebt das nötige Na-Acetat hinzu und schüttelt mit Acetanhydrid. Bei der Berechnung ist anzunehmen, daſs 85% der Theorie an Chlorhydrat vorhanden sind; ferner ist zu beachten, daſs asymm. Triamine der Benzolreihe nur 2 Mol. HCl binden, und daſs bei Polyaminen nicht alle Aminogruppen acetyliert werden, sobald zwei derselben benachbart sind. — Die Ausbeuten nach diesem Verf., das sich speziell zur Isolierung und Charakterisierung solcher Polyamine eignet, welche leicht oxydabel sind, giebt meist gute Ausbeuten. — Um *α-Acetnaphtalid*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COCH_3$, darzustellen, welches man nach anderen Methoden leicht mit der Diacetylverb. verunreinigt erhält, l. man 1 g Base in 5,5 ccm 50%ig. Essigsäure u. giebt 1 g Anhydrid hinzu; das in quantitativer Ausbeute ausfallende Prod. ist direkt rein. — Acetyliert man in essigsaurer Lsg., so ist die Ausnutzung des Essigsäureanhydrids eine fast völlig quantitative. — Das Verf. läſst sich aber auch zur *Acetylierung von Chlorhydraten* in wss. Lsg. verwenden; in diesem Falle sind die Ausbeuten jedoch abhängig vom Verhältnis des Säureanhydrids zur Base u. der Menge der Salzsäure, während die Konzentration der Lsg. des Chlorhydrats ohne Einfluſs zu sein scheint (vgl. die Tabelle am Schluſs der Originalarbeit). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 417—20. 12/2. [8/1.] Chem. Inst. d. Univ. Jena.) STELZNER.

F. Haber und **C. Schmidt**, *Über den Reduktionsvorgang bei der elektrischen Reduktion des Nitrobenzols.* HABER hat angenommen, daſs bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols in alkalisch-alkoh. Lsg. als Zwischenprod. des Übergangs vom primär entstandenen Nitrobenzol zum Anilin oder zum Azoxybenzol Phenylhydroxylamin auftritt. Bisher war aber dessen Auftreten nur in saurer Lsg. nachgewiesen. Den Vff. gelang es, das *Phenylhydroxylamin* auch in alkoholisch-ammoniakalischer Lsg. von Nitrobenzol und Chlorammonium durch elektrische Reduktion in einer Stromausbeute von 38% zu gewinnen. Das Auftreten des *Azobenzols* bei der Reduktion des Nitrobenzols in alkal. Lsg. wird durch den Nachweis erklärt, daſs auch ohne Strom Hydrazobenzol durch Nitrobenzol in alkoh.-alkal. Lsg. glatt zu Azobenzol oxydiert wird nach der Gleichung:

$$2C_6H_5NO_2 + 3C_6H_5NH{-}NHC_6H_5 =$$
$$2C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N : N} \cdot C_6H_5 + 3C_6H_5N : NC_6H_5 + 3H_2O.$$

Bezüglich der von MÖLLER (Z. f. Elektrochemie **5**. 463; C. **99**. I. 1075) beobachteten B. von *Carbylamin* bei der Elektrolyse des Nitrobenzols machten die Vff. darauf aufmerksam, daſs auch bei der Einw. von Natriumäthylat oder in Ggw. des platinierten Platins von alkoh. Ätznatron auf Nitrobenzol ein äuſserst intensiver Geruch nach Carbylamin auftritt. (Z. physik. Ch. **32**. 271—87. 20/2. Karlsruhe.) BODLÄNDER.

Tadeusz Estreicher, *Zur Kenntnis des sekundären Butylbenzols.* Das *sekundäre Butylbenzol*, $(CH_3)(C_2H_5)CH \cdot C_6H_5$, ist von RADZIEWANOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 21) aus *α*-Bromäthylbenzol u. Zinkäthyl, von SCHRAMM (Monatshefte f. Chemie **9**. 620. 842; C. **88**. 1461. 1479) durch Einw. von $AlCl_3$ auf n-Butylbenzol dargestellt,

jedoch noch wenig untersucht worden. — Der Vf. fand, dafs, während n-Propylbenzol durch $AlCl_3$ nicht in i-Propylbenzol übergeführt wird, n-Butylbenzol in der Kälte zum Teil, in der Siedehitze nahezu quantitativ in die *i*-Verb. umgelagert wird. Letztere Rk. gelingt besonders dann gut, wenn man statt fertigem $AlCl_3$ nach dem Vorgange von RADZIEWANOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3235; **28**. 1138; C. **95**. I. 80; II. 37) Aluminiumspäne + $HgCl_2$ anwendet u. in Bzl.-Lsg. arbeitet. — In eine sd. Mischung von 240 g Bzl., 3 g Al-Spänen und 45 g $HgCl_2$ wurde eine Lsg. von 56 g n-Butylchlorid in 200 g Bzl. eingetropft; als die Rk. nachliefs, wurden noch 0,5 g Al u. 7 g $HgCl_2$ nachgegeben. Die Fraktionierung ergab 64 g sek. Butylbenzol und erhebliche Mengen höher sd. KW-stoffe, welche durch Destruktion mit $AlCl_3$ (RADZIEWANOWSKI, l. c.) noch 13,5 g $(CH_3)(C_2H_5)CH \cdot C_6H_5$ lieferten. — Das noch unbekannte *sekundäre Normalbutylchlorid (2-Chlorbutan)*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot C_2H_5$, erhielt der Vf. durch Sättigen des mit wenig W. verd. sek. Butylalkohols mit HCl in der Eiskochsalzmischung und mehrstündiges Erhitzen der Fl. im Rohr über 100°; bewegliches Liquidum von ätherischem Geruch; $D^0{}_0$. 0,8948; $Kp_{751,9}$. 66,5°; gab mit Bzl. + Al + $HgCl_2$ 82,5% der Theorie sek. Butylbenzol, neben geringen Quantitäten eines *KW-stoffes* $C_{18}H_{20}$ (?) (voluminöse Blättchen; F. 123—124°; Kp. oberhalb 250°). — Das sek. Butylbzl. riecht charakteristisch; $D^0{}_0$. 0,8763; $D^{20}{}_0$. 0,8606; $Kp_{742,4}$. 173,2—174,2°; DD. (bei 213°) 4,765. Mit schwach rauch. Schwefelsäure entsteht *p-sek.-Butylbenzolsulfosäure*, $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$; krystallinisch; F. 84—85°; zerfliefst an der Luft. — Ba-Salz, $(C_{10}H_{13}O_3S)_2Ba + 1\frac{1}{2} H_2O$. Nadeln oder Blättchen; ll. in h. W. — K-Salz, $C_{10}H_{13}O_3SK$. Büschel konzentrisch gruppierter Nadeln aus A.; ll. in W. — *p-sek.-Butylphenol*, $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, durch Verschmelzen der Sulfosäure mit KOH dargestellt; seidenglänzende Nadeln aus verd. A. von schwachem, angenehmem Geruch; F. 53—54°; $Kp_{750,6}$. 239,5—240,5° (F. i. D.); in Alkalien, A. und besonders Ä. ll.; kl. in W., doch mit Wasserdampf flüchtig. — Giebt bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das Acetat $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3$; anisartig riechende Fl.; $Kp_{749,9}$. 255,5° (F. i. D.); mischbar mit A. und Ä., nicht mit W.; die Oxydation ergab keine fafsbaren Produkte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 436—43. 12/2. [29/1.] II. Chem. Inst. d. k. k. Jagellon. Univ. Krakau.) STELZNER.

Josef Klaudy u. **Isidor Fink**, *Über einen neuen aromatischen Kohlenwasserstoff* $C_{24}H_{18}$ *aus Erdölen*. Die Arbeit ist das Resultat einer Unters. des sog. roten Pechs, das sich in Form eigentümlicher klebriger Sublimate in den Helmen und Abzugsröhren hocherhitzter Destillierblasen von Mineralölen den „Crackkesseln" absetzt und ein lästiges Abfallprod. bildet. Vff. sind der Ansicht, dafs bei solcher Destillation zersetzende u. aufbauende Prozesse nebeneinander hergehen. Erstere sind in der pyrogenen Dampfb. aus der hochzähen Fl. bedingt u. liefern leicht flüchtige aliphatische und aromatische KW-stoffe, letztere finden bei der Berührung der Dämpfe mit den glühenden Wänden statt u. bestehen in einer immer weitergehenden Aggregation der aromatischen KW-stoffe unter H-Verlust. — Nach einer eingehenden Litteraturübersicht über die in Betracht kommenden hochsd. KW-stoffe u. besonders das Picen schildern Vff. ihre Bemühungen, durch Dest. oder Lösungsverss. eine Trennung der Prodd. herbeizuführen. Danach ist das rote Pech völlig l. in Aceton, Chlf., Cumol u. Petroleum, läfst sich aber durch PAe. in 3 Fraktionen zerlegen, die nach Analyse u. Molekulargewichtsbest. der Formel $C_{24}H_{18}$ entsprechen u. ähnliche Derivate geben. Das ursprünglich klebrige rote Pech erhärtete nach einigen Monaten von selbst, und seine Lsg. in Bzl. ergab grofse, gelbe, grün-fluoreszierende Blätter. Auch diesen kommt die Formel $C_{24}H_{18}$ zu. Vff. nehmen deshalb an, dafs hier dem amorphen und rhombischen Schwefel analog physikalische Isomerie vorliege, und die Fraktionen des KW-stoffes schwankende Mischungen der amorphen mit der krystallinischen Phase vorstellen. Den neuen KW-stoff nennen sie *Cracken*, $C_{24}H_{18}$, gelbe,

grün-fluoreszierende Blättchen. F. 308° nach 15maligem Umkrystallisieren aus Bzl. Kp_{760} ca. 500° unter Zers., bei vorsichtigem Erhitzen sublimierbar; swl. in A., l. in sd. Bzl., PAe., Eg., h. Cumol u. anderen schweren KW-stoffen, ll. in Aceton u. Chlf.; konz. Schwefels. löst reines Cracken mit tiefblauer Farbe, unreines mit grüner. — *Dibromcracken*, $C_{24}H_{16}Br_2$. Kleine, dunkelgelbe Blättchen. F. 141°. — *Crackenchinon*, $C_{24}H_{16}O_2$, entsteht mit Chroms. u. Eg. Dunkel ziegelrote, mkr. Krystalle. F. 208°; zl. in Eg., l. in konz. Salpeters., fällt durch W. wieder heraus. Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat geben die Farbenreaktion der ringförmigen Orthodiketone nach BAMBERGER. — *Dinitrocracken*, $C_{24}H_{16}(NO_2)_2$, durch Einw. verd. Salpeters. u. Umkrystallisieren aus Aceton. Dunkelgelbes Pulver, verpufft beim Erhitzen. — *Tetranitrocracken*, $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$, durch Einw. konz. Salpeters. Hellgelbes Pulver, ll. in Aceton u. Chlf., l. in Eg., Schwefels. u. sd. Salpeters. F. unter 100°, verpufft bei weiterem Erhitzen. Reduktion gelang nicht. — *Dioxycracken*, $C_{24}H_{16}(OH)_2$, aus Dinitrocracken mit Natronlauge. Braune, amorphe M., l. in A. mit dunkelbrauner Farbe. — Vff. behalten sich weitere Unterss. vor und zeigen zum Schlufs, dafs Cracken von Picen verschieden ist, ihm aber zweifellos nahesteht. Cracken ist wahrscheinlich identisch mit dem *KW-stoff* aus japanischem Petroleum (F. 280—285°) von DIVERS u. NAKAMURA, die ihn nicht ganz rein unter Händen hatten, und wohl auch mit dem *Benzerythren* von SCHMIDT und SCHULZ (F. 307—308°). Eine industrielle Verwertung des Crackens ist nach Vff. möglich (Monatshefte f. Chemie **21**. 118—136. 31/1. [14/12. 1899.] Lab. des technolog. Gewerbemuseums Wien). RUFF.

Edgar Wedekind, *Stereochemische Beobachtungen über das Verhalten von Pikrylchlorid gegen aromatische Amine.* Bei dem Studium des Einflusses von Benzolsubstituenten auf den Ringschlufs zu Tetrazoliumbasen haben WEDEKIND u. STAUWE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1746; C. **98**. II. 340) konstatiert, dafs die dynamische Skala der Nitrogruppe m-, p-, o- ist, während diejenige anderer Substituenten sich zu p-, m-, o- ergab. Die Lösung der Aufgabe, festzustellen, ob auch andere Substituenten, welche, gleich der Nitrogruppe, in Benzolkerne eintretende Reste in die m-Stellung dirigieren, einen gleichen dynamischen Einflufs ausüben, scheiterte an der Schwierigkeit, das notwendige Ausgangsmaterial zu beschaffen. Es wurde deshalb die Verkettung des Pikrylchlorids mit verschieden substituierten Aminen systematisch durchgeführt, und zwar in der Art, dafs 1 Mol.-Gew. Pikrylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Base in alkoh. Lsg. 1 Stunde gekocht wurde. Es zeigte sich, dafs auch hier die Nitrogruppe allein die Fähigkeit besitzt, die m-Stellung zu bevorzugen; die übrigen Substituenten: HOOC, Cl, HO, $CH_3 \cdot CO$ u. CHO halten die Reihenfolge p-, m-, o- inne mit verhältnismäfsig geringen Unterschieden der drei Stellungen, während die o-Nitrogruppe wieder eine auffallend starke Depression hervorruft. Bei sekundären Arylaminen, z. B. Diphenylamin und Carbazol, wird überhaupt kein Verkettungs-, sondern ein Additionsprod. erhalten, d. h. die Rk. bleibt bei ihrer ersten Phase stehen, denn BAMBERGER u. JENS MÜLLER haben ganz kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 100; C. **1900**. I. 411) nachgewiesen, dafs aus Pikrylchlorid und Aminen zunächst immer Additionsprodd. entstehen, welche sich, allerdings meist sehr leicht, unter Abspaltung von Salzsäure in Substitutionsprodd. umwandeln.

Experimenteller Teil. *2,4,6-Trinitrophenylpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, aus Pikrylchlorid und Piperidin (vgl. TURPIN, J. Chem. Soc. London **59**. 716; C. **91**. II. 747); hellgelbe Prismen aus A.; F. 104—106°; Ausbeute 73,5%. — *Pikrylaminobenzoësäuren*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$; die alkal. Lsgg. sind tief rot gefärbt u. kuppeln leicht mit Diazokörpern. — o-Verb. Gelbbraune Nädelchen; F. 271—272°; Ausbeute 84,7%. — m-Verb. Gelbes krystallinisches Pulver; F. 233—234°; Ausbeute 84,7%. — p-Verb. Gelbe Blättchen aus Eg.; F. 292—293°; Ausbeute 97,9%. — *Pikrylaminonitrobenzole*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. o-Verb, Schmutziggelbe

Nadeln, die gegen 220° schm.; fast unl. in A.; Ausbeute nur 5,3%. — m-Verb. Glänzende, goldgelbe Blättchen; F. 202—203° (vgl. AUSTEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 1248); Ausbeute 91,2%. — p-Verb. Goldgelbe Blätter; F. 214—215°; Ausbeute 80,2%. — *Pikrylaminochlorbenzole*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$. o-Verb. Orangegelbe Kryställchen; F. 158—159°; swl. in A.; Ausbeute 86%. — m-Verb. Leuchtend orangegelbes Krystallpulver; F. 137—139°; Ausbeute 88,9%. — p-Verb. Orange Krystalle; F. 169—170°; Ausbeute 92,5%. — *Pikrylaminoacetophenone*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COCH_3$. p-Verb. Glänzende, hellgelbe Blättchen aus Eg.; F. 162—163°; Ausbeute 98,5%. — Phenylhydrazon, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. Glänzende, schwarze Kryställchen aus Eg. oder $CHCl_3$; F. 218—219°. — Die o-Verb., braungelbe, glänzende, bei 232° schm. Kryställchen aus Eg., bildet sich weit schwerer als die p-Verb. u. liefert kein Phenylhydrazon. — Der *o-Aminobenzaldehyd* reagiert mit Pikrylchlorid anscheinend in komplexer Weise; das zu erwartende Kuppelungsprod., *Pikrylaminobenzaldehyd*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, wurde, nicht völlig rein, aus A. oder Eg. in rotgelben Nädelchen vom F. 203—205° erhalten. — Von den Aminophenolen ist die o-Verb. bereits von TURPIN (l. c.), sowie von WERNER und HERBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2886; C. **98**. II. 907) auf ihr Verh. gegen Pikrylchlorid untersucht worden: das *o-Pikrylaminophenol*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, geht durch alkal. Reagenzien in Dinitrophenoxazin $C_6H_4{<}^{NH}_{O}{>}C_6H_2(NO_2)_2$, über, u. in gleicher Weise scheinen auch die Isomeren salpetrige S. abzuspalten. — *p-Pikrylaminophenol*, $C_{12}H_8O_7N_4$. Orangerote Nadeln; F. 172—173° (vgl. TURPIN); Ausbeute 97—98%. — *m-Pikrylaminophenol*. Tiefrote Nadeln, die nach dem Trocknen bei 100° hellorangerot erscheinen, bei 203—204° schm. und in Alkalien mit roter Farbe ll. sind. — *Pikrylamino-p-acetanilid*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$. Tiefschwarze, glänzende Kryställchen aus A.; F. 240—242°; Lsgg. tiefrot. — *Methylanilin*, (vergl. VAN ROMBURGH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2674) giebt mit Pikrylchlorid rote, grünlich reflektierende Blättchen, die unscharf bei 108—110° schm.; Ausbeute 65—70%. — Das Rk.-Prod. aus *Äthylanilin* ist sehr schwer zu reinigen, u. demzufolge betrug die Ausbeute an bei 105—107° schm. Kuppelungsprod. nur 50—60%. — Die Substanz aus *Benzylanilin* ist nur unter besonderen Kautelen vor dem Verschmieren zu bewahren und in granatroten Blättchen zu gewinnen. — Aus *Diphenylamin* u. Pikrylchlorid hat HERZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2540; C. **90**. II. 744) bereits das Additionsprod. $(C_6H_5)_2NH + 2Cl \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, in bronzeartig glänzenden, roten, in A. ll. Blättchen von F. 65—66° erhalten. — Carbazol lieferte erst nach längerer Reaktionsdauer das Additionsprod. *Carbazolpikrylchlorid*, $C_{24}H_{13}O_{12}N_7Cl_2 = C_{12}H_9N + 2C_6H_2O_6N_3Cl$, welches unscharf bei 160—165° schm. — Die Untersuchungen über das Verh. der Diamine und ihrer Salze gegen Pikrylchlorid sind noch nicht abgeschlossen; α-Naphtylamin gab mit letzterem in fast quantitativer Ausbeute das *α-Naphtylpikramid*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$; rote, zwl. Nadeln aus A.; F. 198—199°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 426—36. 12/2. [31/1.] Tübingen.) STELZNER.

J. Censi, *Einwirkung des Chloressigsäuremethyläthers auf die tertiären Basen.* Chloressigsäuremethyläther, Kp. 115°, erhielt Vf. durch Chlorieren von Essigsäuremethyläther in der Kälte. Kondensiert man 1 Mol. desselben mit 2 Mol. Dimethylanilin bei Ggw. von $ZnCl_2$ und 110—120°, so findet folgende Umsetzung statt:

$$ClCH_2-COOCH_3 + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = CH_2{<}^{C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot HCl}_{C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot CH_2COOH}.$$

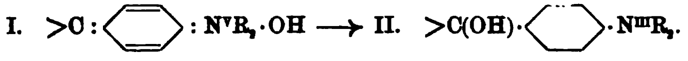
Läfst man den Chloressigsäuremethyläther in kochendes W. laufen, so zersetzt er sich folgendermafsen:

$$CH_2COC \cdot CH_2Cl + H_2O = HCl + CH_3COOH + CH_2O.$$

(Bull. Soc. ind. Mulhouse **70**. 311—13. Nov.—Dez. 1899; versiegeltes Schreiben, deponiert am 4/8. 1888, geöffnet am 27/9. 1899.) MUHLERT.

E. Twitchell, *Benzolstearosulfosäure und andere Sulfonsäuren, die das Stearinradikal enthalten.* Wenn man ein Gemisch von Bzl. und Ölsäure mit einem grofsen Überschufs von konz. Schwefelsäure behandelt, tritt eine Verb. zwischen Bzl. u. der Ölsäure ein, und eine Sulfosäure entsteht. Die S. ist schwierig zu reinigen und hat die Zus. $C_6H_4SO_3H \cdot C_{18}H_{35}O_2$. Sie stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine halbfeste M., bei 100° ein schwer flüssiges Öl dar, sll. in W., wird aber durch starke SS. ausgefällt. Sie ist eine zweibasische Säure. *Naphtalinstearosulfosäure*, $C_{10}H_6(SO_3H) \cdot C_{18}H_{35}O_2$. Wird in analoger Weise dargestellt und ähnelt der Benzolverb. *Phenolstearosulfosäure*, $C_6H_3OH(SO_3H)C_{18}H_{35}O_2$, verhält sich auch in gleicher Weise. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 22—26. Januar. [29/11. 1899.]) POSNER.

A. Hantzsch u. G. Osswald, *Über die Umwandlung von Farbbasen in Pseudoammoniumhydrate, -cyanide und Sulfonsäuren.* Die von HANTZSCH u. KALB (S. 112) beobachtete Umlagerung echter, starker *Ammoniumbasen* in wasserunlösliche Nichtelektrolyte haben Vff. bei *Farbstoffen* vom Typus chinoider Ammoniumbasen wiedergefunden. Die aus ihnen entstehenden Basen sind primär echte, farbige Ammoniumbasen von der Stärke des Kalis mit der ursprünglichen chinoiden Atomgruppierung; die meisten lagern sich schon in der Lsg. in nicht leitende, unl., farblose *„Pseudofarbbasen"* um, die oft z. B. in der Triphenylmethanreihe mit den Carbinolen identisch sind. Die chinoide Bindung geht in echte Benzolbindung über:



Analog wandeln sich *Ammoniumcyanide* in *Pseudoammoniumcyanide* („Hydrocyanide"; III.) und Schwefeldioxydadditionsprodd. von Farbstoffen (Sulfite) in farblose *Sulfonsäuren* (IV.) um:

Zur Nomenklatur schlagen Vff. vor, bei diesen farblosen Verbb. immer nach dem Namen des Farbstoffes die Bezeichnung „Leuko" einzuschalten; also $[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2(C_6H_5)$: C—OH(—CN, —SO_3H) ist *Brillantgrünleukohydrat (-cyanid, -sulfonsäure)* und das Sulfat der letzteren *Brillantgrünsulfatleukosulfonsäure.* Vermieden wird hierdurch die Verwechselung mit den Sulfonsäuren, welche die Sulfongruppe im Benzolkern enthalten. Fuchsinschweflige S., $HCl \cdot H_2N \cdot C_6H_4 \cdot (H_2N \cdot C_6H_4)_2$: C·SO_3H, ist *Pararosanilinchlorhydratleukosulfonsäure.*

Vff. teilen die Farbbasen ein in: 1. umlagerungsfähige, die so konstituiert sind, dafs das dissociierte Hydroxyl sich an einer anderen Stelle des Moleküls (an C oder N) anlagern kann unter Sinken der Leitfähigkeit bis fast auf Null, z. B. Triphenyl- und Diphenylmethanfarbbasen, Rosindone, Rosinduline und Flavindulin; 2. nicht umlagerungsfähige; bleiben als Basen von der Stärke des Kalis bestehen, z. B. Safranine und Thiazime (Methylenblau).

I. Umlagerungsfähige Farbbasen. A. Umwandlung von Farbbasen der Diphenyl- und Triphenylmethanreihe in Pseudoammoniumbasen, Leukohydrate (Carbinole). Die aus den Farbstoffsalzen (*Krystallviolett*, *Pararosanilin*, *Brillantgrün*, *Auramin*) in Freiheit gesetzten starken Basen lagern sich in wss. Lsg. schnell um in indifferente, nicht leitende, unlösliche *Pseudobasen*, die meist schon bekannten Carbinole; die chromophore chinoide Bindung geht in die des farblosen Benzolderivates über (Formel I. und II.). Die Umwandlungen wurden gemessen durch Bestimmung der Abnahme der Leitfähigkeit des Systems: Farbstoff-

salz + NaOH = Natriumsalz + echte Ammoniumbase bis auf den Wert des Natriumsalzes. Die Abnahme erfolgt in den meisten Fällen so rasch, daſs die dem System ($Na^{\bullet}$ + Cl> + $R^{\bullet}$ + OH') entsprechende Leitfähigkeit nur beim Krystallviolett bei 0° gefunden wurde, bei den anderen hat sich bis zur ersten Messung schon erheblich Pseudobase gebildet.

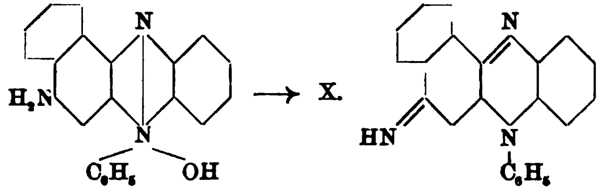
Vff. benutzen diese Thatsachen zur Entscheidung über die Konstitution des *Auramins*. Das Auraminchlorhydrat (V.) giebt die echte Ammoniumbase (VI.), die sich in die Pseudobase (VII.) umlagert, und diese spaltet Wasser ab zum freien Auramin (VIII.).

V. $\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4 \\ Cl(CH_3)_2N:C_6H_4\end{matrix}>C\cdot NH_2$ VI. $\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4 \\ HO(CH_3)_2N:C_6H_4\end{matrix}>C\cdot NH_2$

VII. $\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}NH_2 \\ OH\end{matrix}$ $\xrightarrow{-H_2O}$ VIII. $\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}>C:NH.$

Die Salze des *Tetramethyldiamidobenzhydrols* und *-benzophenons* sind farblos u. stark hydrolysiert, also keine echten Ammonium-, sondern Anilinsalze. Das *salzsaure Tetramethyldiamidobenzhydrol* ist aber in alkoh. Lsg. blau gefärbt (Nathanson, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1879), und daher (zum Teil?) nach der chinoiden Formel $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$, konstituiert. Vom *Tetramethyldiamidobenzophenon* existiert nur ein farbloses Dichlorhydrat. — Die Umwandlung der echten Base des *Krystallvioletts* zum *Krystallviolettleukohydrat* läſst sich gut verfolgen; schneller verläuft die der echten Base des *Brillantgrüns* zum *Leukohydrat*. Eigentümlich ist, daſs sich die Base des *Pararosanilins*, $(H_2N\cdot C_6H_4)_2\cdot C:C_6H_4:NH_2\cdot OH$, nicht, wie andere Verbb. vom Anilintypus, anhydrisiert zum Chinonimid, $(H_2N\cdot C_6H_4)_2\cdot C:C_6H_4:NH$, sondern umlagert zur Pseudobase, dem bekannten Carbinol, $(H_2N\cdot C_6H_4)_2\cdot C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. Die Fuchsinsalze sind nicht hydrolysiert im Gegensatz zu den Anilinsalzen (Miolati, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1788; **28**. 1696). Durch die Ausführungen der Vff. werden die Fuchsinformeln von Rosenstiel und von Weil hinfällig.

B. Umwandlung echter Ammonium- (Farbstoff-) -cyanide in Leukocyanide oder Pseudoammoniumcyanide vom Carbinoltypus. Die echten Cyanide haben Vff. ebensowenig isolieren können, wie Tortelli (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1703), ihre Existenz läſst sich aber in wss. Lsg. scharf nachweisen, u. ihre Umwandlung in die indifferenten Leukocyanide messend verfolgen; die Darst. dieser aus den Pseudobasen u. Blausäure gelingt nicht. C. Leukosulfonsäuren.

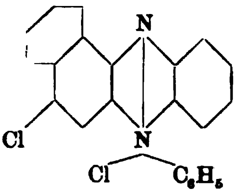
IX.


Die Farbstoffsalze der Triphenylmethanreihe reagieren mit sekundärem Kaliumsulfit nicht, die Pseudobasen (Carbinole) geben aber mit SO_2 Leukosulfonsäuren, z. B *Brillantgrünleukosulfonsäure*, $[(C_2H_5)N\cdot C_6H_4]_2:C(C_6H_5)\cdot SO_3H$; B. auch aus den Chloriden und Sulfaten der Farbstoffe selbst durch SO_2. *Fuchsinschweflige Säure* ist *Rosanilinchlorhydratleukosulfonsäure*. Durch SS. und h. Alkalien wird die Sulfogruppe leicht wieder abgespalten. Die Sulfosäuren sind zugleich Aniline und daher wahrscheinlich innere Salze.

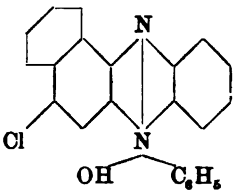
D. Pseudobasen aus Azoniumfarbstoffen. 1. *Rosindulinchlorhydrat* ist nicht hydrolysiert, die zugehörige echte Base (IX.) wandelt sich rasch um in die

Pseudobase, die sich dannn anhydrisiert (X.). — 2. *Rosindonchlorid* (XI.) ist kaum oder nicht hydrolysiert, Rosindon ein Nichtelektrolyt, also eine Pseudobase. Aus dem Chlorid erhält man durch 1 NaOH ziemlich beständiges, stark leitendes Chlornaphtophenazoniumhydrat (XII.), erst durch ein zweites NaOH erfolgt die Abscheidung des Rosindons (XIII.) unter rapidem Abfall von K.

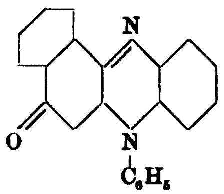
XI.



XII.

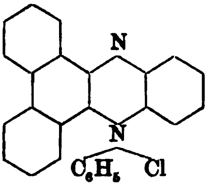


XIII.

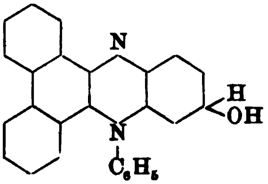


3. *Flavindulinchlorhydrat* ist ein echtes Ammoniumsalz (XIV.); das freie *Flavindulin* (XV.) (s. HINSBERG u. GARFUNKEL, LIEBIG's Ann. **292**. 266) eine Pseudobase, die sich mit nicht mefsbarer Geschwindigkeit bildet; die Stellung des Hydroxyls ist nicht sicher festgestellt.

XIV.



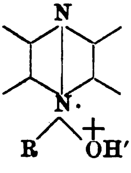
XV.



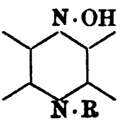
II. Nicht in Pseudobasen umwandelbare Farbstoffbasen derivieren vom *Methylenblau* und den *Safraninen*, sie gehören trotz ihrer komplizierten Zus. zu den stärksten Basen. Die Methylenblauammoniumbase ist bei 0° stationär bis auf den Kohlensäurefehler, läfst sich aber nicht unzersetzt in festen Zustand überführen (vgl. dagegen BERNTHSEN, LIEBIG's Ann. **230**. 144); ähnlich die Safraninbasen, die sich schon in wss. Lsg. bei 25° allmählich zersetzen. Das sogen. feste *Phenosafranin* (NIETZKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1592) zeigt die Leitfähigkeit eines Salzes.

Die Wanderung des Ammoniumhydroxyls wird durch die Neigung veranlafst, sich vom Ammoniumstickstoff an ein positiveres Element, z. B. Kohlenstoff, anzulagern. Bei den Azoniumbasen (XVI.) müfste das Hydroxyl an ein anderes Stickstoffatom (XVII.) gehen, unter B. eines Hydroxylaminderivates; dies tritt entweder nicht ein oder bildet nur die Zwischenstufe für weitere Umlagerungen (B. des Rosindons) oder Oxydationen (B. des Methylenazurs aus Methylenblau).

XVI.



XVII.



Experimentelles. I. Umwandlung von Di- und Triphenylmethanfarbstoffen. A. Bildung von Leukoammoniumbasen. *Chlorwasserstoffsaures Auramin* (V.) ist in W. swl.; μ_{∞} bei 25° = 90,4. Mit NaOH versetzt, giebt es sofort einen Nd. der swl. Pseudobase (VIII.), die immer noch beträchtliche Leitfähigkeit (nach Abzug des NaCl-Wertes) zeigt das Vorhandensein der echten Ammo-

niumbase (VI.), μ sinkt in einiger Zeit bis fast auf 0. Das reine *„Auramin“* (VIII.) erteilt dem W. eine deutlich gelbe Färbung, aber keine Leitfähigkeit. — *Brillantgrünchlorhydrat*, krystallisiert gut; μ_∞ bei 25° = 189,7. Liefert mit NaOH eine sich sehr schnell zur Pseudobase, *Brillantgrünleukohydrat*, umlagernde echte Ammoniumbase; μ sinkt schnell bis fast auf 0. — *Krystallviolett* (*Hexamethylpararosanilinchlorid*, wie ein Teil der folgenden schon von Miolati, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1696, gemessen), $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2 \cdot C : C_6H_4 : N(CH_3)_2 \cdot Cl$. Verliert sein Krystallwasser erst bei langem Stehen über P_2O_5. μ_∞ bei 25° = 97,6. Beim Versetzen mit 1 NaOH trübt sich die Lsg allmählich unter Umwandlung der echten Ammoniumbase in das unlösliche Carbinol: *Krystallviolettleukohydrat*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3 \cdot C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Dieses ist ein Nichtleiter. — *Pararosanilinchlorhydrat*, $(H_2N \cdot C_6H_4)_2 \cdot C : C_6H_4 : NH_2Cl$. μ_∞ bei 25° = 93,7. Liefert mit 1 NaOH eine echte Ammoniumbase, die sich zur Pseudobase, *Pararosanilinleukohydrat*, $(H_2N \cdot C_6H_4)_3 \cdot C \cdot OH$, umlagert; dabei trübt sich die Flüssigkeit. Die Eigentümlichkeit, dafs intermediär eine echte Ammoniumbase mit Wasserstoffatomen am Stickstoff auftritt, welche sich allmählich isomerisiert, zeigen analoge Verbindungen nicht: *p-Leukanilinchlorhydrat*, $CH(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl)_3 + H_2O$; μ_{128} bei 25° = 329,5; scheidet mit 3 NaOH sofort die weifse Leukobase ab, die Leitfähigkeit sinkt auf den Kochsalzwert. — *Piperidinchlorhydrat* wird durch 1 NaOH momentan zu NaCl + Ammoniumbase verwandelt.

B. Leukocyanide. Die Lsgg. der Salze der Triphenylmethanfarbstoffe bleiben auf Zusatz von reinem KCN zuerst klar, dann scheidet sich (am schnellsten bei Brillantgrün u. Malachitgrün) unter Umlagerung des echten Cyanids das *Leukocyanid* ab. *Pararosaniliniumcyanid* lagert sich ziemlich langsam zum *Leukocyanid*, $(NH_2 \cdot C_6H_4)_3 \cdot C \cdot CN$, um, wie das sinkende μ beweist. Aus Krystallviolett entsteht durch KCN ein farbloser Nd. von *Krystallviolettleukocyanid*, $CN \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3$. Reinigung durch das Chlorhydrat. Kreuzweise über einander gelagerte Krystalle aus A. F. unter zers. 288—290°. Aufser in W. und in Lg. ll. Färbt sich im Licht violett. Sd. Natriumlauge ist ohne Einwirkung. $CN \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3 \cdot 3HCl$; schöne farblose Krystalle; in W. mit saurer Rk. u. in A. l. Giebt mit H_2PtCl_6 nur in konz. Lsg., mit $K_2Cr_2O_7$ u. Pikrinsäure direkt Ndd. $CN \cdot C[C_6H_4N(CH_3)_2]_3 \cdot 3HgCl_2$; weifser flockiger in verd. SS. unl. Nd. Das jodwasserstoffsaure Salz (feine Nadeln, Zers. bei 190°) liefert ein Polyjodid, $CN \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3 \cdot 3HJ \cdot J_2$; dunkelbraune Krystalle aus A. F. 183—184°. Das Cyanid läfst sich nicht zur Carbonsäure verseifen. — *Malachitgrünleukocyanid*, $C_{24}H_{25}N_3 = C_6H_5[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C \cdot CN$. B. Aus der Farbstofflsg. durch KCN in der Kälte. Reinigung durch das Chlorhydrat. Farblose Krystalle aus Bzl.-Essigester. F. unter Zers. 176°. In W. und Lg. unl., in A. wl., in Bzl., Chlf. u. Ä. ll. Färbt sich leicht grün an der Luft. Die Salze krystallisieren schlecht. — *Brillantgrünleukocyanid*, $C_{28}H_{33}N_3 = C_6H_5[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2C \cdot CN$. Darst. Durch Fällung der Farbstofflsg. mit KCN in der Kälte. Farblose Krystalle aus Bzl.-Essigester. F. 160°. $C_{28}H_{33}N_3 \cdot 2HCl$; kleine, fast farblose Krystalle; in k. W. mit saurer Rk. u. schwach grüner Farbe l.

C. Leukosulfonsäuren. *Brillantgrünleukosulfonsäure*, $C_{27}H_{34}NSO_3 = [(C_2H_5)_2 \cdot N \cdot C_6H_4](C_6H_5)C \cdot SO_3H$. B. Aus der ätherischen Lsg. des Carbinols durch SO_2. Reinigung durch Lösen in A. und Fällen mit Ä. F. 154°. In W. wl. mit saurer Rk.; die Lsg. wird beim Erhitzen grün. Wird durch h. Mineralsäuren und durch Laugen leicht gespalten. *Brillantgrünsulfatleukosulfonsäure*, $C_{27}H_{34}NSO_3 \cdot H_2SO_4$. B. Aus der wss. Suspension des Sulfats durch SO_2. Traubige Aggregate feiner Nadeln aus W. F. 137° unter Zers. In W. mit schwach grüner Farbe und saurer Rk. l., in A. u. Chlf. l., in Bzl. u. Ä. unl. Wird an der der Luft langsam grün. — *Krystallviolett* gab mit SO_2 kein fafsbares Prod. — *Pararosanilinchlorhydratleukosulfonsäure* (sog. fuchsinschweflige S.), $C_{19}H_{20}O_3N_3ClS + 2H_2O = (H_2N \cdot C_6H_4)_2 \cdot$

$C(SO_3H) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl + 2H_2O$. B. Aus fein geriebenem Fuchsin durch SO_2 u. sehr wenig W. Schwach gelbliche mikrokrystallinische Masse. In SO_2-haltigem W. sll. Zers. sich fest u. in Lsg. leicht in die Komponenten. Die wss. Lsg. giebt die bekannte Rk. mit Aldehyden.

II. Umwandlung von Azoniumbasen. *Phenylrosindulinchlorhydrat* ist für Leitfähigkeitsverss. zu wenig l. Die Base selbst ist ein Nichtleiter. — *Rosindulinchlorhydrat* (IX.); μ_∞ bei 25° = 225,3. Durch NaOH wird sofort *Pseudobase* (X.) gefällt, die Lsg. ist aber noch leitend durch echte Ammoniumbase. *Rosindonchlorid* (XI.), μ_∞ bei 25° = 140,5. Durch Zusatz von 1NaOH entsteht ein System, das neben NaCl das echte Ammoniumhydrat *Chlornaphtophenazonium* (XII.) enthält, die Lsg. bleibt klar, und μ annähernd konstant. Mit 2NaOH erhält man eine stark leitende Mischung, denen μ aber schnell abnimmt unter B. der Pseudobase *Rosindon* (XIII.). — *Chlorphenophenazoniumbromid* giebt eine sehr zersetzliche Lsg. — *Flavindulinimchlorid* (XIV.); μ_∞ bei 25° = 97,0. Bildet mit 1NaOH eine Ammoniumbase die sich fast momentan zur *Flavindulinpseudobase* (XV.) umlagert; μ sinkt auf den Kochsalzwert.

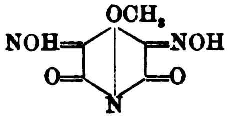
III. Nicht umwandelbare Farbbasen. *Phenosafraninchlorhydrat*; μ_∞ bei 25° = 96,0. Durch 1NaOH entsteht eine klare Lsg. von konstanter, großer Leitfähigkeit, die sich nur durch CO_2-Absorption verringert (auch von den nicht umwandelbaren *Trimethylphenylammoniumhydrat* nimmt aus diesem Grunde μ langsam ab). Das *„feste Phenosafranin“* ist nicht die unveränderte Ammoniumbase; es ist in W. wl. und zeigt die Leitfähigkeit eines Salzes. — *Methylenblauchlorhydrat*; μ_∞ bei 25° = 99,4. Die durch 1NaOH in Freiheit gesetzte Base ist in wss. Lsg. stark dissociiert u. ziemlich beständig. Sie zers. sich allmählich u. läßt sich nicht unverändert in trockenen Zustand überführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 278—317. 12/2. [18/1.].) Rassow.

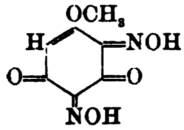
Heinrich Brunnmayr, *Über die Darstellung des Dimethyl-1, 2, 3, 5-phentetrols.* Die bequeme Darst. der Phloroglucine nach Weidel's Verf. hat Vf. veranlaßt, das Studium der Homologen der beiden bisher allein bekannten Phentetrole von Nietzki u. Schmidt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2377; C. **88**. 1381) und von Oettinger (Monatshefte f. Chemie **16**. 248; C. **95**. I. 1116) zu unternehmen und zunächst das obengenannte Dimethyl-1, 2, 3, 5-phentetrol darzustellen. Aus *Dimethylphloroglucin*, $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$ (Monatshefte f. Chemie **19**. 230; C. **98**. II. 538) wurde durch Einw. von Salpetersäure-salpetrig S. in Ä. bei —5° *Nitrosodimethylphloroglucin*, $C_6(CH_3)_2(OH)_3NO$, gewonnen. Orangerote, blättrige M., swl. in k. W., l. in h. W., h. Bzl. u. Toluol, ll. in Ä., A. u. Essigäther. F. 158°, verpufft bei höherer Temperatur und giebt Liebermann's Rk. nicht. Kaliumsalz rotviolett, unbeständig. Durch Reduktion mit Zinnchlorür in der Wärme: *Amidodimethylphloroglucinchlorhydrat*, $C_6(CH_3)_2(OH)_3NH_2 \cdot HCl + H_2O$. Feine, farblose, luftempfindliche Nadeln. Daraus: *Pentaacetylamidodimethylphloroglucin*, $C_6(CH_3)_2(OC_2H_3O)_3N(C_2H_3O)_2$. Kleine, weiße, schwachglänzende Würfel. F. 169°; ll. in h. Ä., Bzl. und Essigäther. Durch Oxydation der Amidoverb. mit $FeCl_3$-Lsg. erhält man nahezu quantitativ: *Dioxy-m-xylochinon*, $C_6(CH_3)_2O_2(OH)_2$. Hochrote, lebhaft glänzende Blättchen. F. 167° unter Sublimation, l. in Ä., A. u. Essigäther, ll. in sd. Bzl., Chlf. u. mit Wasserdämpfen wenig flüchtig. Starke S. l. in Alkal. mit blauvioletter Farbe.

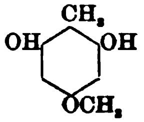
Hieraus durch Reduktion mit Zinnchlorür in Salzs.: *Dimethyl-1, 2, 3, 5-phentetrol*, $C_6(CH_3)_2(OH)_4$. Wird durch Luft rasch oxydiert und durch SO_2 verändert, vielleicht eine Doppelverb. liefernd. F. 189°. Schwach rosa gefärbte Nadeln; ll. in W., A., Ä., l. in sd. Bzl. u. Toluol, unl. in Lg. Mit konz. KOH schmutzig grün, auf Zusatz von W. blauviolett. Eisenchloridlsg. färbt zwiebelrot. *Tetraacetyldimethyl-1, 2, 3, 5-phentetrol*, $C_6(CH_3)_2(OC_2H_3O)_4$. Farblose Nadeln. F. 154°, ll. in Ä., sd. Bzl. und

Essigäther, swl. in k. W. u. A. (Monatshefte f. Chemie **21**. 1—15. 31/1. [3/11. 1899.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) RUFF.

H. Weidel u. **J. Pollak**, *Zur Kenntnis der Nitrosoderivate der Phloroglucinäther.* Im Verfolg früherer Verss. (Monatshefte f. Chemie **18**. 347; C. **97**. II. 740) unterwarfen Vff. den *Phloroglucinmonomethyläther* und *Phloroglucindiäthyläther* (Monatshefte f. Chemie **18**. 736; C. **98**. I. 667) der Nitrosierung. Kaliumnitrit bildet dabei aus dem Monomethyläther einen zweifach nitrosierten Körper, dem Formel I. oder II. zukommen dürfte. Der Vers., die Frage experimentell zu entscheiden, scheiterte an Materialschwierigkeiten; da aber nach KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3133; C. **88**. 145) in einem zweiwertigen metaständigen Phenol bei Eintritt von zwei Isonitrosogruppen die eine in Parastellung zu dem einen Hydroxyl, die andere in die Orthostellung zu dem zweiten Hydroxyl tritt, so entscheiden sich die Vff. für die Formel II. um so lieber, als diese auch keine Neubildung einer Parabindung voraussetzt.

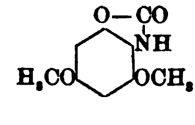
I. 

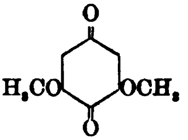
II. 

III. 

KOSTANECKI's Hypothese leistete Vff. auch bei der Aufklärung der Konstitution des von KOMPA dargestellten *Monomethyläthers des Methylphloroglucins* (III.), der nur ein Monoisonitrosoderivat liefert, gute Dienste. — Hierüber werden Vff. später berichten.

Die Nitrosierung des *Phloroglucindimethyläthers* verläuft analog derjenigen des Diäthyläthers (Monatshefte f. Chemie **18**. 347; C. **97**. II. 740) u. des Resorcinmonoäthyläthers (Monatshefte f. Chemie **19**. 536; C. **98**. II. 188) unter B. eines o- und eines p-Derivates, womit die Ansicht, daſs in einwertigen Phenolen mit freier Parastellung die Isonitrosogruppe stets in p-Stellung trete, hinfällig werden dürfte. Die Stellung der Isonitrosogruppe lieſs sich experimentell für das o-Derivat durch B. der Carbonylverb. (IV.) nachweisen, die p-Verb. giebt bei der Reduktion ein Amidophenolchlorhydrat, das, mit $FeCl_3$ oxydiert, das bereits bekannte 3,5-Dimethoxy-o-chinon (V.) liefert (HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 332).

IV. 

V. 

Im experimentellen Teil geben Vff. zunächst eine verbesserte *Darstellung des Phloroglucins* nach FLESCH (Monatshefte f. Chemie **18**. 755; C. **98**. I. 666). Dazu verwendet man die bei der Reduktion des s-Trinitrobenzols resultierende Lsg. des Zinndoppelsalzes des s-Triamidobenzols nach Entfernung der überschüssigen Salzsäure direkt zur Hydrolyse, die nach 20-stündigem Sd. vollendet ist. Ausbeute: 90% der Theorie. *Phloroglucinmonomethyläther.* Aus Phloroglucin und mit Salzsäure gesättigtem Methylalkohol in der Kälte. Ausbeute: 15% der Theorie. F. 75—78°. Kp_{16}. 213°. Gelblichweiſse, blätterige M., ll. in W., A., Ä., l. in sd. Bzl., unl. in Lg. Schmeckt süſs und giebt die Fichtenspanreaktion. *Dinitrosophloroglucinmonomethyläther* (II.), aus vorigem mit Kaliumnitrit und Eg. bei —6°. Rötlichgelb gefärbte, krystallinische Krusten, bei ca. 150° sich verfärbend, bei 156° zers.; l. in w. A. und W., swl. in Bzl. und Xylol. *Kaliumsalz*, fahlgelbe Nadeln, wl. in k. W., ll. in h. W. Über 150° total zers.

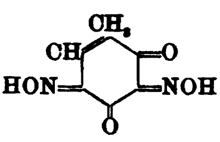
Diamidodioxyanisol, $C_6H(OCH_3)(OH)_2^{3,5}(NH_2)_2^{2,4}$, aus voriger Verb. durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure. — *Salzsaures Salz*, farblose Nadeln. *Acetylverbindung*, $C_6H(OCH_3)(OCOCH_3)_2[N(COCH_3)_2]_2$. Kleine Nadeln. F. 169°, ll. in sd. Essigäther und Methylalkohol, swl. in Bzl. und Ä.

Nitrosophloroglucindimethyläther. Darst. der o- und p-Verb. nebeneinander aus Phloroglucindimethyläther, Kaliumnitrit und Eg. und Trennen durch Auskochen mit W., worin die p-Verb. (15%) l., die o-Verb. (80%) swl. ist.

3,5-Dimethoxyorthochinon-2-monoxim, $C_6H_2(OCH_3)_2^{3,5}O^1(NOH)^2$. F. 175—176°, zl. in A. und Ä., swl. in sd. W. und Essigäther; dunkelrote, glänzende Blättchen. *3,5-Dimethoxy-2-amidophenolchlorhydrat*, $C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot OHNH_2$, aus vorigem durch Reduktion. Salzsaures Salz, feine, fast farblose Nadeln. F. 205—206°. *3,5-Dimethoxycarbonyl-3-amidophenol* (IV.), aus vorigem und Harnstoff durch Zusammenschm. Feine, fast farblose Nadeln. F. 210—211°.

3,5-Dimethoxyparachinon-4-monoxim, $C_6H_2(OCH_3)_2^{3,5}O^1(NOH)^4$. F. 222°, zl. in A. und Ä., l. in sd. W. und Essigäther; feine, gelbe Nadeln. *3,5-Dimethoxy-4-amidophenolchlorhydrat*, aus vorigem durch Reduktion; seidenglänzende, weifse, feine Nadeln. Verfärbt bei 110°, zers. bei 171—173°. Enthält 1 Molekül Krystallwasser. *3,5-Dimethoxychinon* (V.), aus vorigem durch Oxydation mit $FeCl_3$. Feine, gelbe Nadeln. F. 249—251°. Hieraus das *Pentaoxybenzol* zu gewinnen, ist nicht geglückt. *3,5-Diäthoxychinon*, durch analoge Oxydation des früher beschriebenen *3,5-Diäthoxyparachinon-4-monoxims* (Monatshefte f. Chemie **18**. 347; C. **97**. II. 740). Gelbe Nadeln. F. 118—122°. (Monatshefte f. Chemie **21**. 15—35. 31/1. [3/11. 1899.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) RUFF.

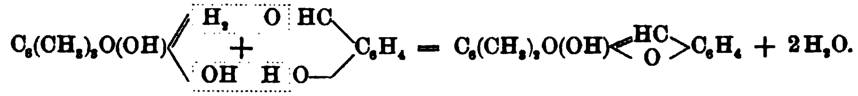
H. Weidel u. **J. Pollak**, *Über die Nitrosierung des Methylphloroglucins.* Die Untersuchung der Nitrosophloroglucinäther fortsetzend (s. vorst. Ref.) studieren Vff. deren Homologe — zunächst das *Methylphloroglucin.* Dasselbe liefert, wie nach BENEDIKT's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1375) Verss. am Phloroglucin zu erwarten war, ein Diisonitrosoderivat, dessen Verhalten im allgemeinen dieser Auffassung entspricht, das aber mit Hydroxylaminchlorhydrat *nur* ein *Monoxim* liefert. Es tritt in zwei Formen, einer stabilen gelben und einer labilen roten, auf, von denen nur die gelbe rein zu erhalten war. Vff. diskutieren die Frage, ob physikalische oder chemische Isomerie vorliegt, ohne sich für eine zu entscheiden, und lassen auch die Frage, ob hier vielleicht eine Bisnitrosylverb. als Mononitrosomonoisonitrosomethylphloroglucin vorliegt, dahingestellt. Ihren weiteren Betrachtungen legen sie beistehende Formel, d. h. diejenige eines Diisonitrosomethylphloroglucins zu Grunde und hoffen, durch Studium seines Monoxims u. der zugehörigen Triamidoverb., die ein Benzilderivat giebt, Aufklärung zu erhalten.



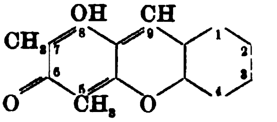
— *Diisonitrosomethylphloroglucin*, $C_6(CH_3)(NOH)_2O_2(OH) + H_2O$, wird als Kaliumsalz aus Methylphloroglucin, Kaliumnitrit und Eisessig erhalten; kleine hellgelbe Nadeln, zl. in A., Bzl. u. Essigäther, wl. in sd. W. u. Xylol, verfärbt sich bei 150°, zers. bei 154—155°. *Kaliumsalz*, $C_6(CH_3)(NOH)_2O_2OK + H_2O$, glänzende, kupferrote Blättchen, zers. bei ca. 110°, ll. in h. W. — *3,5-Diamido-2,4,6-trioxytoluol*, $C_6(CH_3)(NH_2)_2^{3,5}(OH)_3^{2,4,6}$, entsteht aus vor. durch Reduktion mit salzs. Zinnchlorür und wurde sofort acetyliert. Dabei bildet sich: 1. ein *Pentaacetylderivat*, kleine Nadeln, F. 217—218°, u. 2. ein nicht sicher bestimmtes *Heptaacetylderivat*, F. 114°. Tafeln. — *Dinitrosomethylphloroglucinmonoxim*, $C_6(CH_3)(NOH)_3O_2$, entsteht aus erstgenannter Verb. durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat, mit 80% Ausbeute; swl. in A., W., Bzl. u. Essigäther. Bei 189—190° zers. — Ein *Dioxim* zu gewinnen, gelang nicht. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure geht sie in das

Chlorhydrat der zugehörigen *Triamidoverbindung*, $C_6(CH_3)(OH)_2(NH_2)_3 \cdot 2HCl$, über; feine Nadeln. (Monatshefte f. Chemie **21**. 50—61. 31/1. [9/11. 1899.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) RUFF.

H. Weidel u. **F. Wenzel**, *Über die Kondensation der homologen Phloroglucine mit Salicylaldehyd.* Kondensationsprodd. des Phloroglucins mit Aldehyden sind nur wenige isoliert worden, weil den drei Hydroxylgruppen zufolge stets mehrere Verbb. nebeneinander entstehen, die wegen mangelnder Krystallisationsfähigkeit sich nicht trennen lassen; besser gestaltet sich die Sache bei den Homologen. Während aus Phloroglucin u. Salicylaldehyd reine Prodd. nicht zu erhalten waren, lieferte Methylphloroglucin feine Nädelchen, Dimethylphloroglucin prächtig krystallisierte Verb. u. Trimethylphloroglucin reagierte überhaupt nicht. — Phloroglucin reagiert bei Kondensationen entweder als Phenol (so mit Vanillin, Monatshefte f. Chemie **3**. 640) oder als Keton (so mit o-Amidobenzaldehyd, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1758). In den vorliegenden Fällen sind beide Arten von Kondensation gleichzeitig anzunehmen, wie sich aus nachstehenden Formeln ergiebt:



Vff. diskutieren die Frage nach der gegenseitigen Stellung des O u. der Hydroxylgruppe in den entstandenen Verbb. u. geben ihnen schliefslich obige Formel von *Fluoronderivaten*, isomer mit den Formaldehydoxyfluoronen von MÖHLAU u. KOCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2887; C. **94**. II. 1036). — *5,7-Dimethyl-8-oxyfluoron* (s. beistehende Formel) wird aus Dimethylphloroglucin, Salicylaldehyd u. konz. Salzsäure zunächst als *Chlorhydrat* in kleinen, granatroten Pyramiden erhalten. Unl. in W., l. in h. Methylalkohol und Eg., swl. in A., Ä., Aceton, Bzl. und Xylol. Aus Eg. in dunkelroten, kurzen Prismen, aus Methylalkohol feurigrote, dünne Nadeln. F. 275°. *Monoacetylderivat*, goldgelbe, glänzende Nadeln, F. 208 bis 210°. Durch Einw. von Kaliummethylat und Jodmethyl erhält man einen *Pseudoäther*, $C_6(CH_3)_2O_2{<}^{CH}_{O}{>}C_6H_4$. Orangegelbe Nadeln. F. 132—133°, ll. in Methylalkohol, wl. in Ä. und Essigäther. Durch Jodwasserstoffsäure liefs sich die eingetretene Methylgruppe nicht mehr abspalten.



Methyl-8-oxyfluoron, $C_6H(CH_3)O(OH){<}^{CH}_{O}{>}C_6H_4$, wird ganz analog der Dimethylverb. zunächst als *Chlorhydrat* gewonnen. Ockerfarbige Nädelchen, nur in sd. Methylalkohol l. Über 220° zers.; Derivate wurden nicht erhalten. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Monatshefte f. Chemie **21**. 62—71. 31/1. [16/11. 1899.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) RUFF.

Gustav Weisweiller, *Über das Äthylphloroglucin und einige andere Derivate des Äthylbenzols.* In Fortsetzung der Phloroglucinsynthesen WEIDEL's und seiner Schüler (s. unter anderen vorstehendes Ref.) stellt Vf. das *Äthylphloroglucin*, $C_6H_2 \cdot (C_2H_5)(OH)_3$ her. — *2,4-Dinitro-1-äthylbenzol.* Durch Nitrierung von *Äthylbenzol* mit Schwefelsäure (D. 1,88) und Salpetersäure (D. 1,43). Dickflüssiges Öl, hellgelb, Kp_{18}. 167,5°. Liefert, mit Salpetersäure weiter oxydiert, *2,4-Dinitro-1-benzoësäure*, (F. 179°) und hat daher die Formel $C_6H_3(C_2H_5)^1(NH_2)_2^{2,4}$. — *2,4-Diamido-1-äthylbenzolchlorhydrat*, $C_6H_3(C_2H_5)^1(NH_2)_2^{2,4}(HCl)_2$, aus vorigem durch Reduktion. Weifse Krystalle. — Die Acetylierung lieferte: 1. ein *Diacetylderivat*, $C_6H_3(C_2H_5)(NHAc)_2$.

Feine, weiße Nadeln. F. 224°, ll. in A., wl. in Essigäther, unl. in W., Ä., Bzl. u. Lg., u. 2. ein *Monoacetylderivat*, $C_6H_2(C_2H_5)(NHAc)(NH_2)$. Weiße Nadeln. F. 319 bis 320°, wl. in A. — *s-Trinitroäthylbenzol*, $C_6H_2(C_2H_5)(NO_2)_3{}^{2,4,6}$. Durch Nitrieren von *Äthylbenzol* mit Salpetersäure u. rauchender Schwefelsäure nach Vf.'s Vorschrift mit 70 % Ausbeute. Schuppenartige Blättchen. F. 37°, unl. in W., l. in Ä., A., Bzl. u. Eg. Bildet mit Anilin eine Doppelverb. $C_6H_2(C_2H_5)(NO_2)_3 + C_6H_5NH_2$, die sich zur Reindarst. des s-Trinitroäthylbenzols eignet. Prachtvolle rote Nadeln. F. 44—45°, l. in Bzl., swl. in Petroleumäther. Dasselbe Trinitroäthylbenzol liefert auch das obengenannte Dinitroäthylbenzol bei weiterer Nitrierung. — *Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrat*, $C_6H_2(C_2H_5)(NH_2HCl)_2(OH)$, durch Reduktion der vorstehenden Verbindung erhalten, indem zugleich eine Amidogruppe hydrolysiert wird. Weiße Krystalle. *Triacetylverbindung*, $C_6H_2(NHAc)_2(OAc)(C_2H_5)$. F. 259—262°. Weiße, verfilzte Nädelchen, ll. in A., wl. in Essigäther, unl. in W., Ä., Bzl., Lg. — *Äthylphloroglucin*, $C_6H_2(C_2H_5)(OH)_3$. Durch Hydrolyse des Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrats während 15 Stunden. F. 119—120°; Kp_{12}. 209—210°. Weiße Krystalle, ll. in W. u. Ä., wl. in Bzl. u. Xylol, giebt die Fichtenspahnrk. Essigsäureanhydrid giebt die *Triacetylverbindung* $C_6H_2(C_2H_5)(OAc)_3$. $Kp_{13,5}$. 208—209°. (Monatshefte f. Chemie **21**. 39—49. 31/1. [9/11. 1899.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) RUFF.

H. Simonis und **G. Wenzel**, *Über Tribromcumarin und einige Derivate desselben.* Erhitzt man *Cumarin* oder *Cumarilsäure* in wss. Suspension mit überschüssigem Brom, so entsteht vorwiegend *Bromanil* neben Oxalsäure und gebromter Salicylsäure; ein *Tribromcumarin* (I.) läßt sich dagegen erhalten, wenn man 5 g Cumarin mit 2,5 g Jod, 18 g Brom u. 20 ccm W. im Rohr 4 Stdn. auf 170° erhitzt. Nadeln aus Eg.; F. 196°; l. in Bzl., Lg., Ä.; swl. in A.; unl. in W., k. Alkali; kocht man kurze Zeit mit verd. KOH, so scheidet sich das K-Salz einer *Dibromcumarilsäure* (II.) in glänzenden Blättchen ab. Das Salz, $C_9H_3O_3Br_2K + H_2O$, ist nach

$$\text{I.}\ C_6H_2Br_2<\begin{smallmatrix}CH:C\cdot Br\\ |\\ O—CO\end{smallmatrix}\qquad \text{II.}\ C_6H_2Br_2<\begin{smallmatrix}CH\\ O\end{smallmatrix}>C\cdot COOH\qquad \text{III.}\ C_6H_2Br_2<\begin{smallmatrix}CH\\ O\end{smallmatrix}>CH$$

dem Trocknen wasserfrei u. dann sehr hygroskopisch; in reinem W. ist es ll. Auch andere Salze der S. krystallisieren mit W., und zwar meist in verfilzten Nadeln: $(C_9H_3O_3Br_2)_2Ba + 4H_2O$. In h. W. l. — $C_9H_3O_3Br_2Na + H_2O$. In reinem W. l. — $(C_9H_3O_3Br_2)_2Cu + 4H_2O$. Wasserhaltig blau, wasserfrei grün. — Dibromcumarilsäure, Nadeln aus Essigsäure; F. 276°; swl. in k. Solvenzien; ll. in h. A., Bzl. — Der Methylester, $C_{10}H_6O_3Br_2$, entsteht, neben hochschm. Nadeln eines in Holzgeist ll. Nebenprod., durch Erhitzen des K-Salzes der S. mit Jodmethyl u. Methylalkohol auf 160°; Nadeln aus Methylalkohol; F. 151°; Kp. oberhalb 360°; sublimiert in langen Prismen. — *Dibromcumaron* (III.), durch Destillieren der Dibromcumarilsäure gewonnen; eigentümlich riechende Nadeln aus verd. A.; F. 57,5°; Kp. 278—280°; ll. in A., Ä., Bzl., Lg.; unl. in W., Alkalien. — Addiert in CS_2 Brom zum *Dibromcumarondibromid*, $C_6H_2Br_2<\begin{smallmatrix}CHBr\\ O\end{smallmatrix}>CH\cdot Br$; prismatische Krystalle aus A.; F. 108°; l. in Bzl., Lg., Ä.; unl. in k. A., W. — Durch Erwärmen mit alkoh. NH_3 auf 70° wandelt sich das Tribromcumarin in das *Dibromaminocumarsäureamid*, $(HO)^2C_6H_2Br_2[CH:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2]^1$, um; prismatische Körner; F. 184°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 421—25. 12/2. [31/1.] Organ. Lab. der Königl. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

A. Haller u. **G. Blanc**, *Über die Synthese der Campholsäure mittels Camphersäure.* Durch Reduktion einer alkoh. Lsg. von Camphersäureanhydrid mit Na-Amalgam entsteht nach HALLER (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 293; C. **96**. I. 650) das *Campholid*, welches zur Camphersäure in derselben Beziehung steht wie das

Phtalid zur Phtalsäure. Sättigt man eine Lsg von Campholid in Eg. mit HBr, so entsteht *Bromcampholsäure*, F. 177°, welche BAEYER u. VILLIGER (S. 296) aus dem aus Campher direkt gewonnenen Campholid darstellten. Werden 3 g Bromcampholsäure in Eg. gel. und mit 10 g Zinkstaub auf 50—60° erhitzt (einige Stunden), so entsteht *Campholsäure*, $C_{10}H_{18}O_2$, F. 105—106°, $[\alpha]_D = +48° 9'$ (p = 0,4014, v = 20 ccm, l = 50 mm, t = 18°). Aus dieser Synthese der Campholsäure ergeben sich definitiv die durch die Formeln:

$$C_8H_{14}<^{CH_2}_{CO} \longrightarrow C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>O \longrightarrow C_8H_{14}<^{CH_2}_{CO}>O \longrightarrow C_8H_{14}<^{CH_3}_{COOH}$$

Campher ⟶ Camphersäureanhydrid ⟶ Campholid ⟶ Campholsäure

ausgedrückten Beziehungen. Da nach früheren Unterss. (HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 446; C. **96**. I. 750) das Campholid in Cyancampholsäure, diese in Homocamphersäure u. deren Pb-Salz in Campher verwandelt werden kann, so kann man also auch von der Campholsäure wieder zum Campher gelangen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 376—78. [12/2.*].) HESSE.

L. Bouveault, *Totalsynthese des Campherphorons.* Löst man 50 g des früher (S. 195) beschriebenen α-Methylcyklopentanons in 5 Tln. Aceton, setzt eine Lsg. von 10 g Na in 250 g absol. A. hinzu und läfst das Gemenge ca. einen Monat an einem kühlen Ort stehen, so kondensieren sich die beiden Ketone nach der Gleichung:

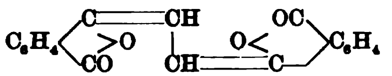
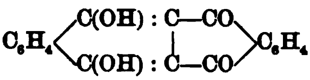
$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CO\cdot CH_2 \\ CH_2 \text{——} CH_2 \end{matrix} + CO(CH_3)_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CO\cdot C : C(CH_3)_2 \\ CH_2 \text{——} CH_2 \end{matrix} + H_2O$$

zu *Campherphoron*, pfefferminzartig riechende Fl., Kp_{10}. 82—83°, D^0_4. 0,9463, D^{20}_4. 0,9305, welches entsprechend den Darlegungen von KERP (LIEBIG's Ann. **290**. 123; C. **96**. I. 812) das *Oximhydrat*, $C_9H_{14}NOH + H_2O$, F. 117° (im Glasröhrchen) und 125° (auf Hg), ll. in A., wl. in trockenem Ä., unl. in PAe., giebt. — Das synthetische Phoron giebt ebenso wie das Campherphoron bei Einw. von 2 Mol. Br (vgl. KOENIGS und EPPENS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 260; **26**. 810; C. **92**. I. 441; **93**. I. 888) eine *Tribromverbindung*, $C_9H_{13}Br_3O$, weifse Krystalle, F. 48°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 415—17. [12/2.*] Nancy. Chem. Inst.) HESSE.

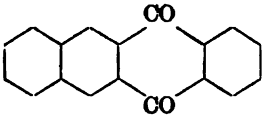
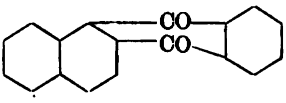
M. Guerbet, *Über die Zusammensetzung des ostindischen Santelholzöles.* Das durch Dest. von Santelholzspänen (Bombay) mit W. gewonnene Santelholzöl war ein hellgelbes Öl, D^0. 0,9684, $[\alpha]_D = -21,1°$, enthielt weder freie SS., noch freie Basen, 1 g des Öles verbrauchte zur Verseifung 0,007 g KOH, Santalolgehalt (PARRY, Pharm. Journ. **55**. 118; C. **95**. II. 605): 90,1%. Das Öl wurde verseift u. das verseifte Öl dann mehrfach durchfraktioniert. Nach der Dest. der Fraktionen, welche KW-stoffe enthielten, über Na wurden zwei KW-stoffe, $C_{15}H_{24}$, isoliert, welche *α-Santalen*, Kp. 252—252,5°, u. *β-Santalen*, Kp. 261—262°, genannt wurden. Letzterer KW-stoff wurde von v. SODEN u. MÜLLER (Pharm. Ztg. **44**. 258; C. **99**. I. 1082) bereits aus dem Santelholzöl isoliert. Unterhalb des Kp. des α-Santalens gehen bei der Fraktionierung angenehm u. stark riechende Substanzen (0,2—0,3% des Öles) über, welche nicht untersucht wurden. Durch Behandlung der Fraktion Kp_{38}. 180—200° nach der Methode von HALLER (C. r. d. l'Acad. des sciences **108**. 1308; **122**. 865; C. **89**. II. 256; **96**. I. 1197) wurde ein farbloses Öl. Kp_{27}. 183—197°, Formel: $C_{15}H_{26}O$, erhalten, welches nicht in Fraktionen mit konstantem Kp. zerlegt werden konnte. Das Drehungsvermögen der einzelnen Fraktionen schwankte zwischen —9,4° u. —25,3°. Vf. schliefst daher mit v. SODEN und MÜLLER (l. c.), dafs der bisher *Santalol* genannte Sesquiterpenalkohol ein Gemenge von AA. (α- und β-Santalol) mit verschiedenem Drehungsvermögen ist.

Beim Behandeln der alkal. Verseifungslaugen des Santelholzöles mit H_2SO_4 wurden SS. erhalten. In der Lsg. liefsen sich *Ameisensäure* in geringer Menge und aufserdem *Essigsäure* nachweisen. Die in W. unl. SS. wurden mit Wasserdampf destilliert, wobei eine kryst. S., vom Vf. *Teresantalsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$, genannt, grofse, farblose Prismen, F. 157°, Kp_{11}. 183°, gewonnen wurde. — Der dabei erhaltene Destillationsrückstand besteht aus einer öligen S., der *Santalsäure*, $C_{15}H_{24}O_2$, welche man auch bei der Oxydation des Santalals mit Chromsäure u. Eg. erhält, zähe Fl., Kp_{30}. 210 bis 220°, unl. in W., wird aus ihrer alkal. Lsg. durch CO_2 ausgefällt. — Ba-Salz, feine Nadeln. — Das Ca-Salz der Teresantalsäure hat die Formel $Ca(C_{10}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. — Aufser obigen Verbb. wurde durch Überführung in das Semicarbazon aus dem Santelholzöl ein Aldehyd, das *Santalal*, $C_{15}H_{24}O$, isoliert, pfefferartig riechendes Öl, Kp_{40}. 180°. — *Santalalsemicarbazon*, kleine Nadeln, F. 212°, wl. in Ä. u. PAe., l. in h. A. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 417—20. [12/2.*].) Hesse.

S. Gabriel u. **James Colman**, *Über die Konstitution der Naphtoylbenzoësäure, des Naphtanthrachinons und Naphtanthracens.* Dem *Isoäthindiphtalid*, welches bei der Einw. von Na-Methylat auf Äthindiphtalid (I.) entsteht, haben Gabriel und Leupold (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1272; C. **98**. II. 188) die Formel II. eines

I.  II. 

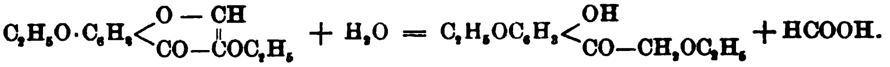
1,2-Dioxynaphtacenchinons-5,6 beigelegt, weil das aus ihm durch Reduktion erhältliche *Naphtacenchinon* (III.) bei der Kalischmelze Benzoësäure und β-Naphtoësäure gab. Letztere Spaltungsstücke hätten aber auch auftreten können, wenn das Naphtacenchinon die Formel IV. besäfse. Wie sich jedoch nachweisen liefs, entspricht das

III.  IV. 

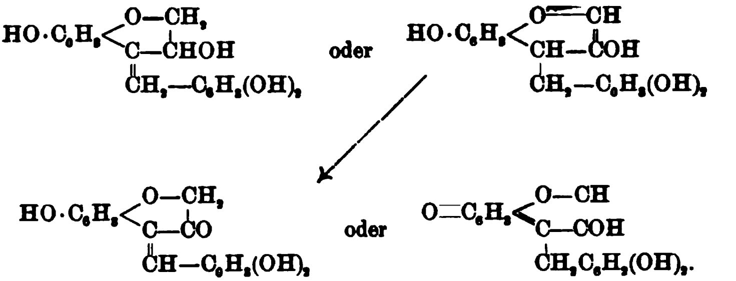
vom Naphtacenchinon (F. 294°) ganz verschiedene *Naphtanthrachinon* vom F. 168° (Elbs, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2209) der Konstitutionsformel IV., denn es geht durch Wasserabspaltung aus der Naphtoyl-o-benzoësäure hervor, welche in der Kalischmelze α-Naphtoësäure lieferte, mithin ein α-β-Derivat des Naphtalins sein mufs.

Darstellung der α-Naphtoyl-o-benzoësäure, α-$C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. 40 g Phtalsäureanhydrid werden in eine h. Lsg. von 80 g Naphtalin in 400 ccm CS_2 eingetragen und dann allmählich 150 g $AlCl_3$ hinzugegeben. Nachdem die M. 24 Stdn. erhitzt ist, wird der CS_2 abdestilliert und der schwarzbraune Rückstand allmählich in salzsäurehaltiges W. eingetragen, unverändertes Naphtalin mit Dampf abgeblasen u. das restierende Harz unter weiterem Einleiten von Dampf mit verd. KOH gekocht. Die alkal. Fl. wird fraktioniert mit Salzsäure gefällt; schliefslich wird die S. aus Bzl. umkrystallisiert und durch Überführen in das wl. Ba-Salz gereinigt. — Die Kalischmelze ergab, neben viel Naphtalin, die bei 159—160° schm. *α-Naphtoësäure*, $C_{10}H_7 \cdot COOH$. Das Naphtanthrachinon dagegen zerfiel bei der gleichen Rk. in Benzoësäure und *β-Naphtoësäure* vom F. 182,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 446—49. 12/2. [24/1.] I. Chem. Inst. der Univ. Berlin.) Stelzner.

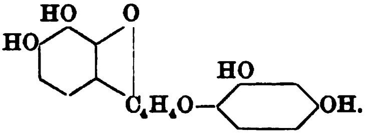
St. v. Kostanecki und **W. Feuerstein**, *Über das Brasilin.* (Nachtrag zu S. 133.) Der Diäthyläther des von Schall und Dralle erhaltenen Oxydationsprod. des Brasilins spaltet sich beim Erhitzen mit $NaOC_2H_5$ in Ameisensäure und Diäthylfisetol. F. 42—44°.



Als wahrscheinlichste Formeln für Brasilin und Braseleïn kämen die folgenden in Betracht:



Für Hämatoxylin ist, in Anbetracht, daſs dasselbe bei Oxydation nicht den Körper von SCHALL u. DRALLE liefert, die folgende Formel die wahrscheinlichste:



(Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 8. 385—86. Sep. v. Vf.) MUHLERT.

A. Heffter u. W. Feuerstein, *Beiträge zur Kenntnis der Embeliasäure.* Diese S. wurde schon früher von WARDEN (Pharm. Journ. **18.** 601; **19.** 305) aus den Früchten von Ribes Embelia Burm. (die Droge wird in Bengalen Babarang oder Vaivarang genannt) isoliert. WARREN erteilte ihr die Formel $C_9H_{14}O_2$. Vff. haben eine erneute Unters. der S. angestellt. — *Darstellung der Embeliasäure.* Die feingepulverten Beeren werden im Perkolator mittels Ä. extrahiert. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Ä. scheidet sich die Säure in bräunlichen Blättchen aus, welche, abgesaugt und abgepreſst, zuerst aus h. A., dann aus Bzl. (Entfernung von Fett) und schlieſslich wieder aus A. umkrystallisiert werden. Ausbeute 2,5°/₀. Die reine Embeliasäure bildet groſse, orangerote, glänzende Blättchen vom F. 142°, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Hitze ll., in der Kälte zwl., swl. in Lg., unl. in W. In Alkalien löst sie sich langsam rötlichviolett (überschüssiges Alkali fällt die Salze violett). Sie besitzt nur schwach saure Eigenschaften und ist ein schwacher Beizenfarbstoff. Ihre frühere Formel ist zu verdoppeln, also $C_{18}H_{28}O_4$. — Mit primären Aminen vereinigt sich die Embeliasäure zu kryst. Verbindungen unter Wasseraustritt.

Anilinoembeliasäure, $C_{24}H_{33}NO_3$ (2 g S. werden, in 150 ccm Eg. gel., mit überschüssigem Anilin 5—10 Minuten lang gesiedet), dunkelviolette, glänzende Nädelchen aus A. oder Eg., F. 185°, unl. in W., ll. in Bzl. u. Ä. Zerfällt mit h. verd. H_2SO_4 in ihre Komponenten. — *o-Toluidoembeliasäure*, $C_{25}H_{35}NO_3$, schwarzblaue, mkr. Nädelchen, F. 130°, zl. in A. — *Methylaminoembeliasäure*, $C_{19}H_{31}NO_3$, kupferrote, sublimierbare Blättchen, F. 166,5°. Kryst. Acetylderivate konnten aus der Embeliasäure nicht erhalten werden, wohl aber eine *Dibenzoylverbindung*, $C_{32}H_{36}O_6$, gelbliche, in k. A. zwl. Prismen, F. 97—98°. Das Ag-Salz der S. reagiert energisch mit CH_3J oder C_2H_5J. — *Hydroembeliasäure*, $C_{18}H_{30}O_4$, bildet sich beim Kochen einer alkoh. Lsg. der Embeliasäure mit HCl und Zinkstaub (Ausfällen mit W.), weiſse, an der Luft sich rötlich färbende Prismen, F. 116—117°, welche in alkal. Lsg. sich sofort

wieder zu Embeliasäure oxydieren. — Bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lsg. entsteht aus Embeliasäure neben anderen öligen SS. und etwas Ameisensäure eine aus Sodalsg. mittels CO_2 fällbare, mit Wasserdampf flüchtige S. $C_{11}H_{23}\cdot COOH$ v. F. 43°, welche höchst wahrscheinlich mit Laurinsäure identisch ist. Auf Grund ihrer Unterss. sind die Vff. geneigt, der Embeliasäure die Zus. $C_7H_3O_2(OH)_2C_{11}H_{23}$ zuzuschreiben unter Annahme einer cyklischen B. des Restes $C_7H_3O_2$ und Chinonstellung seiner 2O. — Die Einnahme der S. bewirkte schwachen Stuhlgang mit etwas Kolikschmerzen und kirschrote Färbung des Urins. (Arch. der Pharm. **238**. 15—28. 31/1. [17/12. 1899.] Bern. Med. chem. u. pharmakol. Univ.-Inst.) v. SODEN.

Karl G. Zwick, *Über den Farbstoff des Orleans.* Die Unters. beschäftigt sich mit dem aus dem Orlean darg. Farbstoff *Bixin* u. giebt einleitend eine Zusammenstellung der Litteratur des Orleanfarbstoffes. — Darstellung des Bixins: Das nach ETTIS Angaben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 864; C. **78**. 249) darg. krystallinische Bixin konnte nur amorph erhalten werden. Das Bixin wurde dagegen in bronceglänzenden, violettroten Krystallen v. F. 189° gewonnen durch Extrahieren von getrocknetem u. pulverisiertem Orlean mit Chlf., Auskochen des Chloroformrückstands mit niedrigsd. Lg., wodurch Verunreinigungen entfernt werden, und mehrmaliges Wiederholen dieser beiden Operationen. Es hat die Zus. $C_{27}H_{31}O_4\cdot OCH_3$ und giebt mit Alkalien Verbb., in denen 1—2 H durch Na oder K ersetzt sind. Oxydations- u. Reduktionsverss., sowie Kalk- u. Zinkstaubdestillation gaben keine die Aufklärung der Konstitution fördernden Prodd. Bei der Wasserdampfdestillation wurde Palmitinsäure erhalten. (Arch. der Pharm. **238**. 58—80. 31/1. [10/12. 1899.] Würzburg. Techn. Univ.-Inst.) v. SODEN.

Gustav Lindauer, *Über einen Glykol und Aldol der Furanreihe.* Über die Kondensation von Furfurol mit Acetaldehyd u. Propionaldehyd berichtete SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 2342; **14**. 574). Vf. studiert diejenige von Furfurol mit Isobutyraldehyd 1. mit alkoh. Kali u. 2. mit Pottasche; — 1. ergab zu 60% einen *Glykol*, $C_9H_{14}O_3$, nach der Gleichung:

$$C_4H_3O\cdot CHO + 2\,CH(CH_3)_2CHO + KOH =$$
$$C_4H_3O\cdot CHOH\cdot C(CH_3)_2CH_2OH + (CH_3)_2CHCOOK.$$

F. 64°; Kp_{17}. 159°; Kp_{760}. 257°. Weiße, geschmack- u. geruchlose Verb., hygroskopisch, l. in W. u. den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — *Diacetylderivat*, farbloses Öl; Kp_{43}. 176—177°. — Die Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte neben Essigs. in geringer Ausbeute eine einbasische *Oxysäure*, $C_9H_{12}O_5$; dreiseitige Prismen, bei 188° zers. Salze: Bariumsalz u. Silbersalz unl. in W., Ammoniumsalz unl. in A. — Die Kondensation mit Pottasche ergab einen *Aldol*, ein dickes, bräunliches Öl, das mit der Zeit zu einer harten M. erstarrte. Bei der Destillation zerfällt es in seine Bestandteile, liefert aber, mit Aluminiumamalgam reduziert, obigen Glykol; der Nachweis der Carbonylgruppe gelang aber weder durch Bildung eines Oxims, noch mit Phenylhydrazin. (Monatshefte f. Chemie **21**. 72—79. 31/1. [16/11. 1899.] Univ.-Lab. von LIEBEN. Wien.) RUFF.

P. Petrenko-Kritschenko, *Über Hydroxylaminderivate von Tetrahydropyronverbindungen.* II. Mitteilung (vgl. **99**. II. 476). Bei der Krystallisation nachfolgender Verbb. entstehen krystallisierte Vereinigungsprodd. mit den Lösungsmitteln. Die Verbb. ohne Angabe der Molekülanzahl sind von schwankender Zus. Temperatur u. Konzentration sind auf die Zus. von Einfluſs. — *o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyronoxim*, $C_{21}H_{25}O_4N$, vom F. 133°, vereinigt sich mit 1 Mol. Glycerin, F. gegen 126°; $2^1/_2$ Mol. Äthylenglykol, F. gegen 106°; $1^1/_2$ Mol. Bzl.; 2 Mol. CCl_4; Chinolin, Anilin, Malonester, Acetessigester, Ä., Amylalkohol, Isovaleriansäure, Äthylbromid u. Nitro-

benzol. — *o-Dimethoxydiphenyltetrahydropyronoxim* vom F. 202° vereinigt sich mit Malonester, Acetessigester u. Essigsäure. — *Diphenyltetrahydropyronoxim* vom F. 154° giebt Verbb. mit 1 Mol. Glycerin, Äthylenglykol, Malonester und Acetessigester. — Das *Benzoylderivat des Diphenyltetrahydropyronoxims*, $C_{24}H_{21}O_3N$:

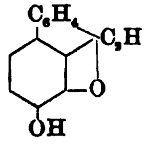
$$\begin{array}{l} \quad\quad H_2C\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)CH_2 \\ C_6H_5\cdot \overset{|}{C}H\text{———}O\text{———}\overset{|}{C}H\cdot C_6H_5 \end{array}$$

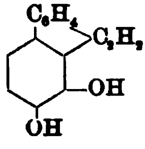
weifse Krystalle vom F. 117°, welche unl. in W., swl. in A., ll. in h. Essigsäure sind und durch kurzes Erwärmen des Oxims mit Benzoylchlorid entstehen, vereinigt sich mit Äthylenglykol. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 901—5. 3/2. [19/10. 1899.] Odessa. Neuruss. Univ.) DAUGE.

P. Petrenko-Kritschenko und **J. Jeltschaninow**, *Über eine Eigentümlichkeit der Synthese von Tetrahydropyronverbindungen*. Substituierte Tetrahydropyrondicarbonsäureester müssen zehn stereoisomere Formen (abgesehen von den racemischen und Enolformen) geben. Hinweis für deren Existenz ist, dafs bei der Bildung von *Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäureäthylester* aus Benzaldehyd, Acetondicarbonsäureester und HCl-Gas der gewonnene Ester bald bei 116°, bald bei 126° schmilzt. Weitere Verss. haben ergeben, dafs auch diese beiden Körper Gemenge von Isomeren sind. Wird die Kondensation mit NH_3-Gas vorgenommen, so resultiert, bei 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Ester, dieselbe Verb. mit dem F. 120—123°. — Diese Unters. auf den Methylester auszudehnen, gelang nicht, da durch NH_3-Kondensation nicht reiner Ester entstand. Gelegentlich der Feststellung dieser Verunreinigung haben Vff. gefunden, dafs, während bei der Kondensation von Acetondicarbonsäuremethylester und Benzaldehyd durch HCl nur die Hydropyronverb. entsteht, die Kondensation durch Alkalien die B. von Benzilidenbisacetondicarbonsäuremethylester bewirkt. Diäthylamin (cf. KNÖVENAGEL, LIEBIG's Ann. **288**. 347; C. **96**. I. 298) giebt nur letztere Verb., NH_3 entweder nur diese Verb. (bei 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Ester) oder ein Gemenge dieser mit der Tetrahydropyronverb. (bei 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Ester).

Benzilidenbisacetondicarbonsäuremethylester, $C_{21}H_{24}O_{10} = C_6H_5.CH<[-CH.(CO_2.CH_3)(CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)]_2$, bildet sich bei der Einw. von 2 Mol. Acetondicarbonsäuremethylester, 1 Mol. Benzaldehyd und einigen Tropfen Diäthylamin unter Eiskühlung; ebenso beim Durchleiten von NH_3-Gas. Mit A. gewaschen und aus Essigsäure krystallisiert, zeigt er den F. 167—172°. Er ist unl. in W., swl. in A., $CHCl_3$, Bzl. $FeCl_3$ giebt eine schwachrote Färbung. — Vff. beabsichtigen, durch ein geeignetes alkal. Reagens reine isomere Hydropyrone darzustellen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 905—9. 3/2. [19/10. 1899.] Odessa. Neuruss. Univ.) DAUGE.

E. Vongerichten, *Über die stickstofffreien Spaltungsprodukte des Morphins. VI. Mitteilung: Konstitution des Morphenols, Morphols und Morphins.* Die von dem Vf. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1521; C. **99**. II. 122) für das *Morphenol* und *Morphol* aufgestellten Formeln I. und II können nicht zutreffend sein, 1. weil

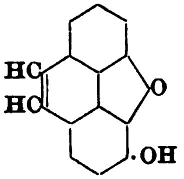
I. 

II. 

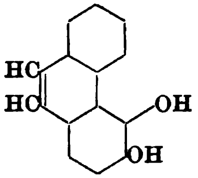
nur die Oxydation von Morpholderivaten, nicht aber die von Morphenolderivaten Phtalsäure ergiebt, u. 2. weil es jetzt gelungen ist, das *Acetylmorphenol* mit CrO_3 in Eg. zu einem *Chinon* zu oxydieren, das mit o-Diaminen Phenazine liefert, mit den Eigenschaften der vom Phenanthrazin sich ableitenden Phenazine des Thebaol- und

Morpholchinons. — Die Ausbeute an diesem Chinon ist allerdings gering, und die Reinigung schwierig, weil es leichter angegriffen wird, als das Acetylmorphenol, doch liefs sich nachweisen, dafs es vom Morpholchinen verschieden ist u. eine acetylierte Hydroxylgruppe enthält. Das ringförmig gebundene O-Atom des Morphenols ist in ihm noch erhalten; bei der Oxydation wurde der O-haltige Ring mithin nicht gesprengt, sondern es wurden die mittelständigen CH-Gruppen des Phenanthrenkerns in eine o-Diketogruppe umgewandelt. Es bleiben demnach für Morphenol und Morphol nur die Formeln III. und IV. übrig, in welchen der ringförmig gebundene Sauerstoff mit dem mittelständigen CH : CH-Komplex des Phenanthrenkerns nicht in Verb. steht. — Über die *Konstitution des Morphins* läfst sich auf Grund der neu

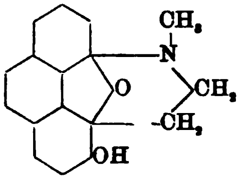
III.



IV.

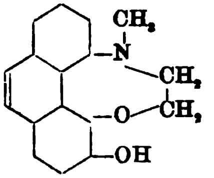


V.

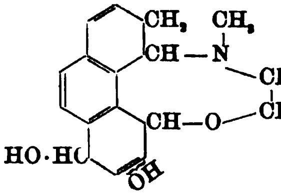


ermittelten Thatsachen nunmehr folgendes aussagen: Morphin und Thebaïn sind Derivate eines Kernes $C_{17}H_{15}NO$, welcher nach Knorr und Freund als *Phenanthroparoxazin* anzusehen ist. Für diesen Kern kommen jetzt die Formel V. oder VI. in Betracht, je nachdem man annimmt, dafs das Morphenol im Morphin präexistiert oder sich erst bei der Spaltung des Methylmorphimethins bildet. Da bei Formel V. die Morpholspaltung nur unter Annahme einer Umlagerung verständlich u. die Abspaltung der beiden C-Atome bei der Morphenolspaltung ohne Analogie wäre, so giebt Vf. der Formel VI. den Vorzug: Aus ihr läfst sich dann für das Morphin die Formel VII. ableiten, welche mit der von Knorr neuerdings (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 747; C. **99**. I. 987) aufgestellten identisch ist.

VI.

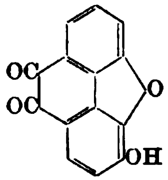


VII.

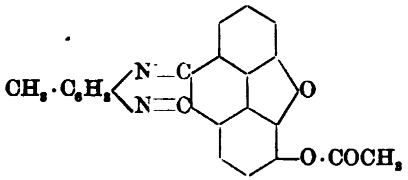


Experimentelles. Das bei der *Oxydation des Acetylmorphenols* erhaltene gelbrote Acetylmorphenolchinon wurde durch Verreiben mit NaOH verseift. Das *Morphenolchinon* (VIII.) krystallisiert aus Eg. in orangeroten Warzen, die in NaOH und Na_2CO_3 mit rotbrauner, in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe l. sind. Mit o-Toluylendiamin kondensiert es sich in Eg. zu gelben Nadeln eines *Azins*, welches

VIII.



IX.

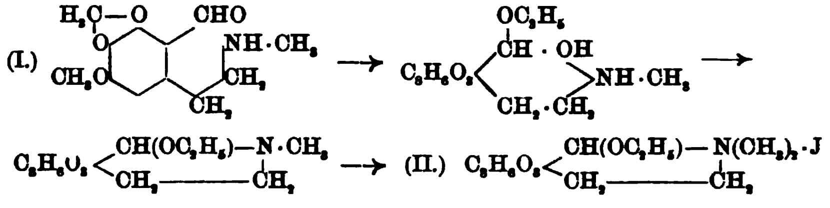


beim einstünd. Kochen mit Essigsäureanhydrid die Acetylverb. $C_{23}H_{14}N_2O_3$ (IX.) ergab. Gelbe Nadeln aus Eg., die bei 227° unter Dunkelfärbung erweichen und bei 231—232° schm.; färbt sich mit Salzsäure zinnoberrot; die blaue Färbung der Lsg.

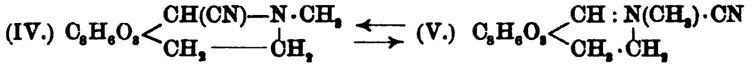
in konz. Schwefelsäure geht auf Zusatz von W. in Violett, dann in Rot über; ll. in sd. Eg.; fast unl. in Methylalkohol; wird von Soda nicht verändert, von NaOH oder schneller von $NaOCH_3$ dagegen mit rotgelber Farbe gel.

Benzoylmorphenol, $C_{21}H_{12}O_3$, aus Morphenol nach Schotten-Baumann dargestellt; Krystallwarzen aus Eg.; Nadeln aus Ä.; F. 123°; wl. in Methylalkohol; ll. in $CHCl_3$, Ä. — Durch Zufügen von Brom zur $CHCl_3$-Lsg. des Acetylmorphenols fällt *Bromacetylmorphenol*, $C_{16}H_9O_3Br$, in Nadeln vom F. 208° aus, die bei weiterem Bromzusatz wieder in Lsg. gehen. — Am Schluſs seiner Abhandlung giebt der Vf. eine detaillierte Vorschrift zur *Darstellung des Morphenols aus Morphin*; die Umwandlung des Morphins wird, ohne das Gefäſs zu wechseln, bis zum β-Methylmorphimethinmethyljodid geführt; die Zerlegung von 90 g des letzteren ergab 9 g Morphenolmethyläther und lieferte 38—45 g des Methyljodids zurück. Als 5 g des Methyläthers mit 50 ccm Eg. u. 25 ccm HJ der D. 1,96 1—1½ Stunden auf 130—135° am Rückfluſskühler erhitzt wurden, lieſsen sich aus dem Reaktionsprod. 90% der Theorie an in Nadeln krystallisiertem Morphenol extrahieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 352 bis 359. 8/2. [18/1.] Privatlab. Straſsburg. i. E.) Stelzner.

Martin Freund, *Zur Kenntnis des Cotarnins.* (*Mitbearbeitet von* **Hugo Preuſs**.) Die Einw. des Jodmethyls auf *Cotarnin* (I.) führt nach Roser (Liebig's Ann. **254**. 360; C. **89**. II. 571) bei Abwesenheit von A. zum Methinjodmethylat, $OHC\cdot C_8H_6O_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot J$, bei Anwesenheit von A. dagegen unter gleichzeitiger Addition von 1 Mol.-Gew. des Lösungsmittels zu dem Isochinolinderivat II. Es ist zu vermuten, daſs hierbei intermediär Äthoxyhydrocotarnin (III.) auftritt, doch gelang die Darst. desselben nicht:

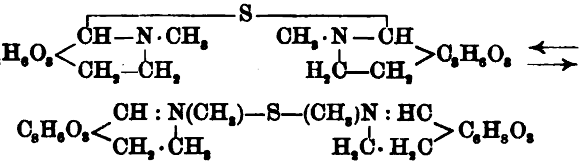


Um dennoch den Verlauf dieser Rk. aufzuklären, wurde das Cotarnin mit einer Reihe von Reagenzien umgesetzt, die sich leicht an Aldehydgruppen unter gleichzeitiger B. von Hydroxyl anzulagern pflegen. — Die *Blausäure* ist in dieser Richtung schon von Hantzsch u. Kalb (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3131; C. **1900**. I. 112) studiert worden; der Vf. ergänzt die Angaben genannter Autoren wie folgt: Trägt man Cotarnin in wasserfreie Blausäure ein, oder leitet man HCN in die alkoh. Lsg. der Base, so bildet sich *Cotarninhydrocyanid*, $C_{13}H_{14}O_3N_2$; Säulen aus A., F. 95—96°; ll. in $CHCl_3$, Bzl., Ä. u. Lg.; wl. in W. Für diese Verb. kommen die Formeln IV.



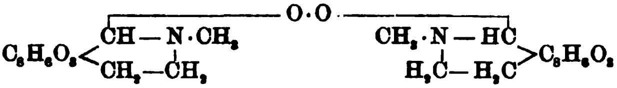
und V. in Betracht, von denen die erstere aus dem primär entstandenen Cyanhydrin, $HO\cdot CH(CN)\cdot C_8H_6O_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$, durch Abspaltung von H_2O entstanden zu denken wäre. Für erstere spricht die Beständigkeit des Cyanids gegen W. u. die leichte Addition von Jodmethyl zu dem *Jodmethylat*, $C_{14}H_{17}O_3N_2J$ (derbe Krystalle aus W., F. 204—205° unter Zers.; wl. in A.; wird von h. konz. Salzsäure nicht verändert, von Alkalien dagegen in eine bei 235° schm. *Verbindung* $C_{14}H_{19}O_4N_2J$ und weiterhin in eine *Verbindung* $C_{14}H_{18}O_4N_2$ übergeführt). — Gegen Formel IV. und zu gunsten der Formel V. ist jedoch anzuführen, daſs das Cyanid (die gegenteilige Angabe von Hantzsch u. Kalb ist irrtümlich) schon von verdd. SS., selbst

Essigsäure, unter Entw. von HCN und B. von Cotarninsalzen zers. wird. Auch aus der alkoh., sowie der h. wss. Lsg. des Cyanids fällen $AgNO_3$ oder Ag_2O Cyansilber. Da schliefslich die bequemste Darstellungsmethode für das Cyanid in der Umsetzung des Chlorids mit KCN in wss. Lsg. besteht, so wird man zugeben müssen, dafs beide Formeln des Cyanids gleich berechtigt sind, bezw. dafs ein Gleichgewichtszustand zwischen den Typen IV. und V. besteht. — Zu durch W., sowie durch Erwärmen leicht zerlegbaren Salzen des Cyanids gelangt man durch Zusammenbringen desselben mit in wasserfreien Solvenzien gel. SS., z. B. einer Auflösung von HCl in Bzl. — Der bei dem Cyanid konstatierte eigenartige Fall von Desmotropie — beachtenswert ist, dafs die Beweglichkeit der Cyangruppe aufhört, sowie das N-Atom durch Anlagerung von CH_3J fünfwertig geworden ist —, findet sich bei dem Einwirkungsprod. von H_2S wieder. Durch Einleiten von H_2S in die alkoh., kalt gesättigte Lsg. des Cotarnins fällt eine Verb. $C_{24}H_{28}O_6N_2S$ aus. F. 146—148° unter Zers., sehr abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens; wl. in Bzl., A.; kl. in Ä., Lg.; unl. in k. W. —

(VI.) (VII.)


Dieses *Cotarninsulfid* sollte wegen seiner Unlöslichkeit in W. u. Beständigkeit gegen Alkalien gemäfs VI. konstituiert sein; da es jedoch keine basischen Eigenschaften aufweist und von wss. oder alkoh. SS. unter Entw. von H_2S und B. von Cotarninsalzen zerlegt wird und auch aus Cotarninchlorid mit Na_2S oder NaHS leicht darstellbar ist, so erscheint Formel VII. als gleichberechtigt. Mit letzterer harmoniert es auch besser, dafs das Sulfid von Jodmethyl schon in der Kälte glatt in Cotarninjodid und Dimethylsulfid, $(CH_3)_2S$, zerlegt wird. — In gleicher Weise zerfallen auch andere salzartige Verbb. des Cotarnins bei der Einw. des Jodmethyls; das Benzoat z. B. in das Jodid und Benzoësäuremethylester.

Vermischt man eine gesättigte methylalkoholische Lsg. des Cotarnins mit dem gleichen Volum 3%iger H_2O_2-Lsg., so fällt *Cotarninsuperoxyd*, $C_{24}H_{28}O_8N_2$, in Krystallen aus; F. 140° unter Aufschäumen; ll. in A., $CHCl_3$, Essigester, Bzl.; wl. in Methylalkohol; swl. in Ä., Lg. — Dem Verhalten der Verb. entspricht Formel VIII.

VIII.


Das Superoxyd zers. sich beim längeren Kochen seiner Lsgg., macht aus angesäuerter KJ-Lsg. Jod frei; wird von SS. sofort in H_2O_2 u. Cotarninsalze zerlegt; bildet sich jedoch zurück, sobald man die sauren Lsgg. mit Alkali übersättigt; bei der Einw. von Jodmethyl entsteht unter Abscheidung von Jod das *Cotarninmethinmethyljodid*, $HOC{\cdot}C_8H_6O_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}N(CH_3)_3{\cdot}J$, vom F. 222° (Roser, Liebig's Ann. **249**. 157; C. **89**. I. 132); durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Superoxyd in die *Acetylhydrocotarninessigsäure*, $C_{16}H_{19}O_6N$, von Bowman (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2431; C. **87**. 1294) übergeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 380—89. 12/2. [22/1.] Lab. d. physikal. Vereins zu Franktfurt a. M.) Stelzner.

J. Tröger u. **O. Linde**, *Über alkylthiosulfonsaure Salze von organischen Basen.* Durch Umsetzung von benzol-, p-toluol-, α-naphtyl-, β-naphtylthiosulfonsauren Salzen mit Salzen von organischen Basen wurden prächtig krystallisierende, meist in W. swl. Salze erhalten. — *p-Toluolthiosulfonsaures Berberin*, $C_{20}H_{17}NO_4{\cdot}C_7H_7SO_2SH$

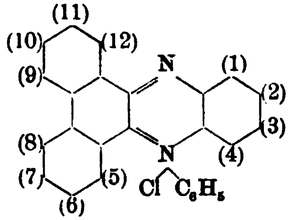
$+ H_2O$, entsteht beim Fällen einer Lsg. von salzs. Berberin mit einer wss. Lsg. von p-toluolthiosulfonsaurem Kalium als chromgelber Nd., welcher durch Umkrystallisieren aus viel h. W. gereinigt wird. — *β-Naphtalinthiosulfonsaures Berberin*, $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot C_{10}H_7SO_2SH$, wird quantitativ aus einer Berberinhydrochloridlsg. mit überschüssigem β-naphtalinthiosulfonsaurem K als gelber Nd. gefällt. Infolge dieser quantitativen Umsetzung kann man auf diese Weise das Berberin titrimetrisch bestimmen, indem man das überschüssige β-naphtalinthiosulfonsaure K (1:300) mit $^1/_{100}$ n. Jodlösung zurücktitriert, $(2C_{10}H_7SO_2SK + 2J = 2KJ + (C_{10}H_7SO_2S)_2)$. Benzolthiosulfonsaures Berberin, gelbe, feine Nadeln aus h. W. — α-Naphtalinthiosulfonsaures Berberin, gelbe Krystalle. — *p-Toluolthiosulfonsaures Morphin*, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HS \cdot SO_2C_7H_7$, weiße Krystalle aus h. W. — Benzolthiosulfonsaures Morphin, scheidet sich anfangs aus konz. Lsg. ölig ab; glänzende, weiße Nadeln. — β-Naphtalinthiosulfonsaures Morphin, weißes Pulver (anfangs ölige Fällung). — *p-Toluolthiosulfonsaures Strychnin*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HS \cdot SO_2C_7H_7$, glänzende Blättchen. — Andere Aminsalze, wie Guanidin-, Anilin-, Phenylhydrazinchlorhydrat etc. geben, mit thiosulfonsauren Salzen umgesetzt, ebenfalls gut kryst. Salze. (Arch der Pharm. **238**. 4—8. 31/1. [28/11. 1899.] Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) v. SODEN.

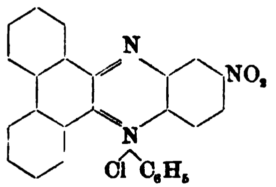
H. Beckurts, *Über den Alkaloidgehalt javanischer Granatrinde.* EWERS hat nach seiner Methode (Arch. der Pharm. **237**. 49; C. **99**. I. 712) neuerdings auch javanische Granatrinden auf ihren Alkaloidgehalt untersucht und durchschnittlich 0,95% gefunden. Zur Titration ist eine äth. Jodeosinlsg. geeigneter wie Methylorange. (Arch. der Pharm. **238**. 8—9. 31/1. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. der techn. Hochschule.) v. SODEN.

Thomas Evans, *Vorläufige Mitteilung über Ricinin.* Aus den Samen von Ricinus communis erhielten TUSON (J. Chem. Soc. London **17**. 195) u. SCHULZE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2197; C. **97**. II. 1029) durch Extraktion mit W., bezw. A. zwei angeblich verschiedene Substanzen, die als *Ricinin*, bezw. *Ricidin* bezeichnet wurden. Vf. giebt an, daſs beide Prodd. identisch seien. Ricinin krystallisiert aus A. in kleinen Platten vom F. 193°. Ricinin giebt keine Ndd. mit Silbernitrat und Quecksilbernitrat, dagegen bei langem Stehen mit Quecksilberchlorid ein faserig krystallinisches Prod. Reines Ricinin giebt kein Chloroplatinat. Setzt man zu einer konz. Lsg. von Ricinin Brom oder Bromwasser, so verschwindet dasselbe langsam, u. es entsteht eine *Bromverbindung*, die in langen, farblosen Nadeln krystallisiert. F. 229,5—230° unter Zers. Die Zus. ist $C_{16}H_{14}Br_2N_4O_4$ oder $C_{16}H_{16}Br_2N_4O_4$, l. in ca. 200 Tln. A. oder W. Löst man 0,5 g Ricinin in 20 ccm sd. W. und 5,5 ccm n. Kalilauge und oxydiert bei 17° mit einer Lsg. von 5,8 g Kaliumpermanganat in 320 ccm W., bis Gasentwickelung auftritt (ca. 16 ccm dieser Permanganatlsg.), so erhält man beim Eindampfen der filtrierten und angesäuerten Lsg. eine S. vom F. 279 bis 280°, die in Nadeln krystallisiert und krystallinische Salze mit Alkalien u. Silber bildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 39—46. Januar. [29/12. 1899.] Cincinnati. University.) POSNER.

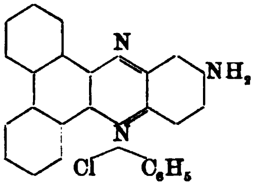
F. Kehrmann, *Über den Platzwechsel der orthochinoiden Doppelbindungen in den Azoniumkörpern und dessen Ursachen.* Die im experimentellen Teil dieser Arbeit mitgeteilten Verss. haben die vom Vf. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 983 (C. **98**. I. 1273) entwickelten Ansichten völlig bestätigt. Während das *Flavindulin* (I.) selbst nur schwierig, und zwar in Stellung 3 durch Amine substituierbar ist, zeigt sich das 2-Nitroflavindulin (II.) völlig indifferent gegen Amine, im Gegensatz zum 2-Aminoflavindulin (III.), welches in Stellung 3 leicht und glatt substituiert wird, weil in diesem der Benzolkern chinoid ist. Letzteres Verhalten entspricht dem des Acetaminobenzochinons, welches durch Amine ebenfalls substituierbar ist (KEHRMANN,

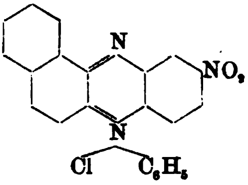
Bahatrian, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 2400; C. **98.** II. 1016). — Noch deutlicher liefs sich der Zusammenhang zwischen der Lage der chinoiden Doppelbindungen u. der Substituierbarkeit der Kerne beim 2-Nitrophenylnaphtophenazonium (IV.) und dem zugehörigen Aminokörper verfolgen. In ersterem liegen die Doppelbindungen

I. 

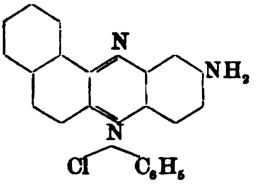
II. 

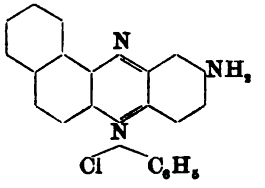
auf der Naphtalinseite, in letzterem dagegen scheinen sie weder von dem Naphtalinkern, noch von dem amidierten Benzolkern völlig festgehalten zu werden, denn das 2-Aminophenylnaphtophenazonium existiert in zwei Formen: der labilen V. und der stabilen VI. Das 2-Nitrophenylnaphtophenazonium wird seiner Konstitution entsprechend im Naphtalinkern, das Aminoprod. jedoch im Benzolkern substituiert, so dafs mit Anilin z. B. die Derivate VII. und. VIII. entstehen.

III. 

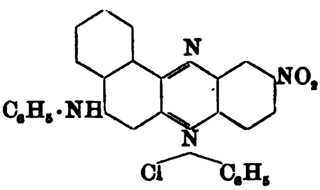
IV. 

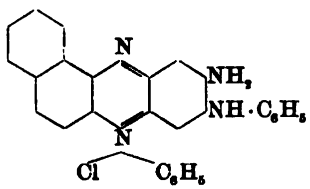
Die von Green (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 3155; C. **1900.** I. 140) für die Azoniumkörper u. analogen Verbb. vorgeschlagenen Formeln mit zwei fünfwertigen N-Atomen hält der Vf. für höchst unwahrscheinlich; denn wenn man dieselben, was wegen des völlig gleichen Verhaltens der beiden Körperklassen notwendig wäre, auf die Azine überträgt, so bliebe es völlig unverständlich, weshalb die Azinsalze trotz fünfwertigem Ammoniumstickstoff sich wie Salze schwacher, die Azoniumsalze da-

V. 

VI. 

gegen wie Salze starker Basen verhalten. Auch die B. von Azoniumverbb. aus Azinen durch Anlagerung von Halogenalkylen, die durchaus so verläuft wie bei anderen Körpern mit dreiwertigen, ringförmig gebundenen N-Atomen, spricht zu gunsten der bisherigen Azinformeln. — Das Verhalten der Azoniumsalze gegen substituierende

VII. 

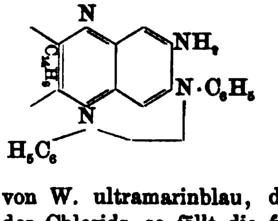
VIII. 

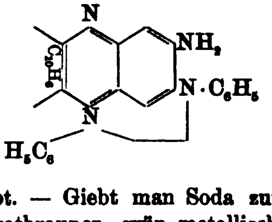
Amine etc. ist durch keine Formel zu erklären, welche die Bindungen im Molekül gleichmäfsig verteilt, sondern nur durch die Annahme der Verlegbarkeit der chinoiden Bindungen in beide Kerne. — Die Vorzüge der GREEN'schen Zeichen für die Formulierung der Rosindone etc. sind illusorisch; denn schreibt man die bisherigen m-Derivate, die Rosindone, nunmehr als p-Verbb., so mufs man den Prasindonen, welche früher p-Verbb. waren, jetzt die nach GREEN's Auffassung weniger wahrscheinlichen m-Bindungen zusprechen.

Experimentelles. I. **F. Kehrmann** u. **M. Stoffel**, *Über Nitro- und Aminoflavinduline. Salze des 2-Nitroflavindulins* (II.). Durch Kondensation des o-Amino-p-nitrodiphenylamins mit Phenanthrenchinon in A.-Eg. + einigen Tropfen Salzsäure entsteht das *Chlorid;* rotbraune, in W. sll. Nädelchen; Lsg. in konz. Schwefelsäure fuchsinrot, auf Zusatz von W. gelbrot. — Pt-Salz, $(C_{26}H_{16}O_2N_3Cl)_2PtCl_4$. Gelbrote, krystallinische Flocken. — Das Dichromat, $(C_{26}H_{16}O_2N_3)_2Cr_2O$, ist dem Pt-Salz sehr ähnlich. — Nitrat, $C_{26}H_{16}O_2N_3 \cdot NO_3$. Durchsichtige, rotbraune Prismen aus A.; kl. in W. — Amine färben die gelbrote alkoh. Lsg. des Chlorürs etwas heller, wohl unter Umlagerung der Base in die Carbinolform; erzeugen jedoch keine Substitutionsprodd. — Beim Erwärmen des Nitrochlorids mit $SnCl_2$ + A. fällt das hellgelbe Sn-Doppelsalz des Leukokörpers aus, dessen Lsg. von $FeCl_3$ tief violett gefärbt wird u. dann das Sn-Doppelsalz des Farbstoffes in fast schwarzen, körnigen Krystallen abscheidet. — *Salze des 2-Aminoflavindulins* (III.). Chlorid, $C_{26}H_{18}N_3 \cdot Cl$. Glänzende, violettschwarze Nadeln aus W. + etwas Salzsäure; metallglänzende, sehr flächenreiche, dicke, kurze Prismen aus A.; die fuchsinrote Lsg. in konz. Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz orangegelb, durch Neutralisieren violett. — Nitrat, $C_{26}H_{18}N_3 \cdot NO_3$. Schwarzviolette, mkr. Nädelchen, bezw. metallisch glänzende Blättchen aus A.; kl. in W. — Pt-Salz, $(C_{26}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$, und Dichromat, $(C_{26}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$. Schwarzblaue, bezw. schwarzgrüne, in W. unl. Pulver. — *Salze des 2-Acetaminoflavindulins.* Das Chlorid, $C_{28}H_{20}ON_3Cl$, entsteht durch Erwärmen des Aminochlorids mit Essigsäureanhydrid; braunrote, grün metallisch glänzende Nadeln aus Alkohol; Lösung in konzentrierter Schwefelsäure blauviolett, auf Zusatz von Wasser orange. — Nitrat, $C_{28}H_{20}ON_3 \cdot NO_3$. Rote Prismen aus A.; fast unl. in Wasser. — Pt-Salz, $(C_{28}H_{20}ON_3 \cdot Cl)_2PtCl_4$, und Dichromat, $(C_{28}H_{20}ON_3)_2Cr_2O_7$, fallen als unl., anfangs flockige, gelbe, schnell rot und krystallinisch werdende Ndd. aus. — Die Einw. der Amine auf das 2-Aminoflavindulin vollzieht sich glatt in alkoh. Lsg. — *2,3-Diaminoflavindulinchlorid,* $C_{26}H_{19}N_4Cl$. Rote Krystalle; Lsg. in englischer Schwefelsäure blau, auf Wasserzusatz violett, durch Neutralisieren fuchsinrot. — *2-Amino-3-methylaminoflavindulinchlorid,* $C_{27}H_{21}N_4Cl$. Metallgrün glänzende, dunkelviolette Nadeln; in W. u. A. mit fuchsinroter Farbe zll.; die kornblumenblaue Lsg. in englischer Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz violett, dann rot. — Nitrat, $C_{27}H_{21}N_4 \cdot NO_3$. Rotviolette, grün metallische Nadeln aus A.; kl. in W. — *2-Amino-3-dimethylaminoflavindulinchlorid,* $C_{28}H_{23}N_4Cl$. Centimeterlange, grün glänzende Nadeln aus A. und Ä., mit blaustichig fuchsinroter Farbe in h. W. und A. ll.; Lsg. in konzentrierter Schwefelsäure rotviolett, beim Verdünnen mit W. grünblau, dann ultramarinblau, schliefslich violettrot. — Nitrat, $C_{28}H_{23}N_4 \cdot NO_3$. Metallgrüne blätterige Krystalle; fast unl. in W. — Pt-Salz, $(C_{28}H_{23}N_4 \cdot Cl)_2PtCl_4$, violettes, Dichromat, $(C_{28}H_{23}N_4)_2Cr_2O_7$, grünes, krystallinisches, in W. unl. Pulver. — *2-Amino-3-anilinoflavindulinchlorid,* $C_{32}H_{23}N_4Cl$. Messingglänzende, blätterige Krystalle aus 75%ig., salzsäurehaltigem A.; unl. in W.; mit violetter Farbe ll. in sd., etwas verd. A.; Lsg. in engl. Schwefelsäure schmutzig grün, auf Wasserzusatz blau, dann blauviolett, schliefslich rotviolett. — Auf Zusatz von Soda zur alkoh. Lsg. des Chlorids fiel die *freie Base* (IX.) als Anhydrid $C_{32}H_{22}N_4$ aus; rotbraune metallglänzende, in W. unl. Blättchen, die bei 290° schm. und dann verkohlen. — Durch Verschmelzen mit salzsaurem o-Phenylendiamin u. Benzoësäure geben die in Stellung 3 amidierten 2-Aminoflavinduline — am glattesten das Anilin-

derivat — das *Phenylphenanthrophenofluorindin*, $C_{14}H_8<{N=\atop N(C_6H_5)}>C_6H_2<{NH\atop N}>C_6H_4$. Flimmernde, goldglänzende, mkr. Blättchen; Lsg. in konz. Schwefelsäure blaugrün, nach Wasserzusatz kornblumenblau. — Chlorhydrat, $C_{32}H_{21}N_4Cl$. Dunkel metallgrüne Nadeln aus viel A. und Salzsäure; unl. in W.; in viel A. mit dunkelbauer, etwas grünstichiger Farbe l.

II. **F. Kehrmann** und **Ch. Valencien**, *Über das Verhalten des 2-Nitrophenylnaphtophenazoniums und des entsprechenden Aminokörpers gegenüber der substituierenden Wirkung der Aminbasen.* Behandelt man das *2-Nitrophenylnaphtophenazoniumchlorid* (IV.) mit alkoh. NH_3, so geht es in das *2-Nitrorosindulinchlorid*, $C_{22}H_{15}O_2N_4Cl$, über, aus welchem man es durch Entamidieren darstellt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 2637; C. **98.** I. 56). — Mit Anilin entsteht das auch aus 4-Anilino-β-naphtochinon und o-Amino-p-nitrodiphenylamin erhältliche *2-Nitro-6-anilinophenylnaphtophenazoniumchlorid* (VII.; Rademacher, Thèse de doctorat). — Das 2-Nitrophenylnaphtophenazoniumchlorid liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ zwei verschiedene *2-Aminophenylnaphtophenazoniumchloride*; reduziert man unter sorgfältiger Vermeidung von Temperaturerhöhung, so erhält man ein in W. und A. mit rotvioletter Farbe lösl. Zinndoppelsalz, das sich in alkoh. Lsg. mit Dimethylamin momentan grünlichgelb, dann blau und schließlich langsam fuchsinrot färbt. Erhitzt man die alkoh. Lsg. zum Sd., so färbt sich dieselbe blau und nunmehr mit Dimethylamin direkt fuchsinrot. In dieser Aminoverb. liegt die labile Form V. vor; die stabile VI. gewinnt man dagegen, wenn man den Nitrokörper nach dem früher angegebenen Verf. (l. c.) in der Wärme reduziert. Es entsteht dann ein in W. mit schmutzig violetter, in A. mit blauer Farbe l. Salz, dessen alkoh. Lsg. sich beim Kochen nicht verändert und sich mit Dimethylamin direkt langsam fuchsinrot färbt. — Beim Acetylieren liefern beide Aminoverbb. das gleiche *2-Acetaminophenylnaphtophenazoniumchlorid*, $C_{24}H_{18}\cdot ON_3\cdot Cl$. Ziegelrote Nädelchen Lsg. in englischer Schwefelsäure schmutzigviolett, auf Wasserzusatz ziegelrot; die gleichfalls ziegelrote, alkoh. Lsg. fluoresziert gelb. — Nitrat, $C_{24}H_{18}ON_3\cdot NO_3$. Rote, verfilzte Nädelchen; in W. nahezu unlöslich. — Die *2-Amino-3-dimethylaminophenylnaphtophenazoniumsalze* entstehen aus den Salzen. bezw. den Zinndoppelsalzen der beiden Aminoverbb. und Dimethylamin unter den geschilderten Farbenerscheinungen. — Nitrat, $C_{24}H_{21}N_4\cdot NO_3$. Metallgrüne Nadeln aus A.; in W. und A. mit fuchsinroter Farbe l.; auf Zusatz von viel verd. Mineral, säuren färben sich diese Lsgg. unter B. der zweisäurigen Salze violettblau. — Dichromat, $(C_{24}H_{21}N_4)_2Cr_2O_7$. Dunkelviolettbraunes, in W. fast unl. Krystallpulver. — Pt-Salz, $(C_{24}H_{21}N_4Cl)_2PtCl_4$. Dunkelbraunes, metallglänzendes, krystallinisches Pulver; unl. in W. — *2-Amino-3-anilinophenylnaphtophenazoniumchlorid*, $C_{28}H_{21}N_4Cl$, analog mittels Anilin dargestellt; metallgrün glänzende Krystalle aus 90%ig. A.; fast unl. in W.; zll. in A. mit fuchsinroter Farbe; Lsg. in konz. Schwefelsäure grünlichblau,

IX. 

X. 

auf Zusatz von W. ultramarinblau, dann violettrot. — Giebt man Soda zur wss.-alkoh. Lsg. des Chlorids, so fällt die freie Base in rotbraunen, grün metallisch glänzenden Krystallen aus, welche, bei 120° getrocknet, der Formel $C_{28}H_{20}N_4$ des Anhydrids (X.) entsprachen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33.** 395—411. 12/2. [14/1.] Univ.-Lab. Genf.) Stelzner.

Medizinische Chemie.

Oscar Liebreich, *Bemerkungen über den fortgesetzten Gebrauch kleiner Mengen Borsäure.* Vf. polemisiert gegen die Abhandlung von ANNETT (Lancet **1899**. 1282) u. die darin aufgestellte Behauptung, Borsäure u. Borax gehörten zu den gesundheitsschädlichen Antisepticis. Der von ANNETT als Beweis herangezogene Fall ROBINSON, wo eine mit Borsäure konservierte Milch, in Form von Blanc-Manger genossen, Erkrankungen von Menschen u. den Tod von Hühnern verursacht haben soll, ist absolut nicht beweisend. Es liegt hier vielmehr vermutlich eine Giftwirkung von bitteren Mandeln oder Vanille vor. Auch die Fütterungsverss. von ANNETT an jungen Katzen müssen bemängelt werden, da proportional zum Körpergewicht viel zu grofse Mengen Borsäure gereicht worden sind, was namentlich bei längerer Darreichung von Bedeutung ist. Es ist sehr charakteristisch, dafs nach zehnjähriger experimenteller Arbeit u. ebenso langer medizinischer Erfahrung es nicht gelungen ist, eine Schädigung der Gesundheit beim fortgesetzten Gebrauch kleiner Dosen Borax u. Borsäure zu erweisen, wiewohl in dieser Zeit eine aufserordentlich starke Verwendung der Borsäure in kleinen Dosen stattgefunden hat. (Z. öffent. Ch. **5**. 492—96. 15/12. [27/11.] 1899. Pharm. Inst. der Univ. Berlin.) WOY.

Heinrich Winterberg, *Untersuchungen über das Typhusagglutinin und die agglutinierbare Substanz der Typhusbacillen.* Als Typhusagglutinin wird die auf die Typhusbacillen bewegungshemmend und agglomerierend wirkende Substanz verstanden, die sich im Tierkörper unter dem Einflufs der Typhusbacillen selbst oder ihrer Stoffwechselprodd. bildet. Sowohl eine keimfrei gemachte, mehrere Monate alte Typhusbouillonkultur, als auch der aus derselben mit A. gewonnene Nd., Kaninchen subkutan beigebracht, verursachen im Blute dieser Tiere die B. der spezifischen, Typhusbazillen agglutinierenden Subst. Diese Fähigkeit mangelt dagegen gänzlich sowohl den längere Zeit unter der Einw. des A. gestandenen Filtraten, als auch insbesondere den in A. auch nach wiederholter Fällung l. gebliebenen Körpern. Chemisch verhält sich das Agglutinin wie folgt: 1. Es wird durch abs. A. zusammen mit den Eiweifskörpern völlig gefällt und bei längerer Einw. des A. teilweise oder völlig vernichtet. — 2. Durch Neutralsalze kann es aus seinen Lsgg. mehr oder weniger vollständig ausgesalzen werden, wobei im allgemeinen ein den Globulinen ähnliches Verhalten zu konstatieren ist (vergl. Choleraschutzstoffe, PFEIFFER und PROSKAUER, Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. I. **19**. 190; C. **96**. I. 866); doch bestehen hinreichende Unterschiede, welche gegenüber der Gesamtheit der als Globuline bezeichneten Körper eine Differenzierung gestatten. Einzelne dieser Salze sind im stande, das Agglutinin beträchtlich zu schädigen oder zu zerstören. — 3. Ähnlich wirken die Salze der Schwermetalle, welche das Typhusagglutinin fällen, wobei aber dieses im Überschusse des Fällungsmittels wieder in Lsg. geht. — 4. Gegenüber der Einw. von SS. oder Alkalien ist das Typhusagglutinin aufserordentlich empfindlich. — 5. Eine Verdauung desselben durch tierische oder pflanzliche Enzyme (Verdauungsfermente) ist nicht nachweisbar. — 6. Auch eine Reihe von z. Tl. kräftige proteolytische Enzyme produzierenden Bakterien vermögen das Agglutinin nicht zu zerstören. — 7. Bei der Dialyse verhält sich das letztere wie andere kolloidale Stoffe. — 8. Die agglutinierbare Subst. ist in A. nicht l. — 9. Die Entstehung des Typhusagglutinins im Tierkörper ist abhängig von der Einverleibung der in A. unl. Teile der Typhuskulturen, auch wenn letztere keimfrei gemacht worden sind. (Z. Hyg. **32**. 375 bis 401. Wien.) PROSKAUER.

L. Spiegel, *Über die Zusammensetzung von Nierensteinen.* Vf. hat eine Anzahl von Nierensteinen untersucht und dabei die deutlich abgesetzten und gut trennbaren

Schichten einer getrennten Unters. unterzogen. Es handelte sich hier um operativ entfernte Nieren- u. Uretersteine. Zum Vergleich werden Befunde über Blasen- u. Harnsteine angefügt. Nach den mitgeteilten Analysenergebnissen zeigten von 44 Steinen, bezw. 55 getrennt untersuchten Steinschichten einen einzigen chem. Bestandteil oder daneben nur solche Spuren von Verunreinigungen, welche aufser Betracht bleiben dürften, nur 6 ganze Steine (Phosphat 2, Harnsäure 1, Xanthin 1, Cystin 2) und 3 äufsere Krystallschichten Oxalat. Die Befunde bestätigen ferner eine von Kukula (Wien. med. W. **1893**. Nr. 52 u. **1894**. Nr. 1—5) geäufserte Ansicht, dafs sich in den Randschichten der Steine Calciumcarbonat häufig vorfindet; dagegen wurde auch, entgegen der Ansicht des Genannten, in Steinen, welche wesentlich aus Harnsäure, Uraten, Xanthin bestanden, also nur in saurem Harn entstanden sind, Calciumcarbonat festgestellt. Dies zeigt zugleich, dafs auch die exakteste mkr. Unters. an Dünnschliffen, auf welche Kukula zur Schonung des Materials vielfach angewiesen war, nicht soviel zu enthüllen vermag wie die chemische.

Die teilweise sehr auffällige Schichtung führte Vf. zu der Vermutung, dafs äufsere Einflüsse, insbesondere wohl Änderung der Harnzusammensetzung im Gefolge von Trinkkuren u. dergl. dabei wirksam gewesen sein mögen, eine Annahme, welche ein Vergleich der Krankengeschichten und der Zus. der Steine bestätigte. Aus den Krankengeschichten liefs sich ferner entnehmen, dafs Steine, in denen Oxalat einen wesentlichen Bestandteil bildet, regelmäfsig mit saurer Rk. des Harns einhergehen. Sehr auffällig aber ist, dafs in allen Fällen, wo Harnsäure, Urate und Xanthin als wesentliche Bestandteile auftraten, Anurie bestand. (B. Dtsch. pharm. Ges. **9**. 318 bis 326. [2/11. 1899.*] Berlin. Dtsch. Pharm. Ges.) Proskauer.

R. Kobert, *Über das chemische Verhalten der Arzneimittel und Gifte im Organismus des Menschen und der Tiere.* In seinem Vortrag über die Theorie der Arzneimittelsynthese (S. 214) hatte S. Fränkel zunächst die Frage erörtert, wie die wirksamen Stoffe im Organismus zur Wirkung gelangen, u. daran anschliefsend, ob die Wirkung eines Mittels mit einer chemischen Umwandlung desselben zusammenhänge. Hierbei hatte er erwähnt, dafs Vf. die Beziehung zwischen Umwandlung u. Wirkung nicht anerkenne, weil die im anderen Fall zu erwartende Zers. der Mittel im Organismus nicht immer eintrete, wie es sich sehr markant beim Tyrosin und Strychnin zeige. Ersteres werde im Organismus völlig verbrannt und wirke doch nicht, während das stark giftig wirkende Strychnin im Harn unverändert wiedergefunden werde. Diese Einwendungen bezüglich des Tyrosins und Strychnins hatte S. Fränkel als eine zum Teil auf falscher Voraussetzung beruhende Ansicht des Vf.'s bezeichnet u. war ihr mit der Behauptung entgegengetreten, dafs das im Harn nachgewiesene Strychnin nur der überschüssige, nicht zur Wirkung gelangte Teil der angewandten Menge sei, während der zur Wirkung gelangte Teil im Harn nicht nachzuweisen wäre.

Gegen diese Stelle des Fränkel'schen Vortrages wendet sich Vf., indem er gegen eine Auffassung derselben, als ob er den Zusammenhang zwischen Konstitution und Wirkung der Arzneimittel nicht kenne oder sogar bestreite und über die Beziehungen der Umwandlung des Arzneimittels zur Wirkung irrige, d. h. auf falschen Voraussetzungen beruhende Anschauungen habe, protestiert. Was den ersten Punkt anbetrifft, so habe er (Vf.) niemals die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und Wirkung der Arzneimittel bestritten, andererseits aber stets davor gewarnt, theoretischen Erörterungen blind Glauben zu schenken, und verlangt, dafs die auf Grund chemischer Spekulationen erfundenen, neuen Arzneimittel den Ärzten nie ungenügend vorgeprüft in die Hand gegeben würden. Bezüglich des zweiten Punktes bestreitet Vf., dafs die Stärke der Wirkung eines Mittels der Stärke der Umwandlung, die es in chemischer Hinsicht im Organismus erfährt, proportional sei, vielmehr

stehe sie damit häufig in gar keinem Zusammenhang. Der Behauptung FRÄNKEL's, dafs das im Harn ausgeschiedene Strychnin nicht die Gesamtmenge des eingeführten Alkaloids sei (s. o.), begegnet Vf. mit dem Hinweis auf die Ergebnisse seiner und P. v. RAUTENFELD's Experimentalunterss. über die Ausscheidung des Strychnins. Nach diesen wurden 50—75% des Giftes im Harn und Blut, der Rest zum Teil im Gehirn und Rückenmark, zum Teil in der Leber, in ganz geringer Menge auch in der Milz und den Nieren unverändert wieder aufgefunden. Eine Umwandlung des Strychnins im Organismus, etwa in Strychninsäure, sei bisher mit Sicherheit nie konstatiert worden. Auch die Wirkung des Atropins, Morphins, des Phosphors und der Oxalsäure ist anscheinend von einer chemischen Umwandlung dieser Mittel nicht begleitet. (Apoth.-Ztg. **15**. 82—83. 3/2. Rostock. Sep. v. Vf.) DÜSTERBEHN.

Roth, *Zur Frage der Pepsinabsonderung bei Erkrankungen des Magens.* METT (Diss. Petersburg **1889**) legt behufs Pepsinbestimmung kleine — mit koaguliertem Hühnereiweifs gefüllte Glasröhrchen von 1—2 mm Durchmesser in die auf ihr Peptonisationsvermögen zu prüfende Fl. ein und mifst nach zehnstündiger Einw. derselben im Brutofen, wieviel Eiweifs aufgelöst ist. Nach Vf. ist die METT'sche Methode zur quantit. Pepsinbestimmung in der Praxis recht geeignet, da sie mit leichter Ausführbarkeit hinreichende Genauigkeit der Resultate verbindet. Um Vergleichswerte zu erhalten, mufs man immer unter gleichen Bedingungen, besonders bei gleichem Gehalt des Magensaftes an freier HCl untersuchen. Die Schwankungen der Pepsinabscheidung sind normaler Weise eben so grofs wie diejenigen der HCl-Sekretion. Es giebt Magensäfte, die ein stärkeres Peptonisationsvermögen haben als normale (Hyperpepsie). Die höchsten Pepsinwerte findet man bei Reizzuständen (Ulcus, Sekretionsanomalien auf nervöser Basis), die niedrigsten bei der Atrophie der Magenschleimhaut infolge chronischen Katarrhes, beim Carcinom, wenn dasselbe von einem solchen begleitet ist, und bei nervösen Störungen. Die Pepsinbestimmungen haben weniger Wert für die Diagnostik als für die Therapie. Aufserdem sind sie von grofser Bedeutung da, wo man histologische Unterss. der Schleimhaut anzustellen Gelegenheit hat. (Z. klin. Med. **39**. 1—12. Augusta-Hosp. Berlin.) PROSKAUER.

H. von Tappeiner, *Über die Wirkung fluoreszierender Stoffe auf Infusorien nach Versuchen von O. Raab.* Paramäcien mit Akridinlsg. 1 : 20000 versetzt, starben bei Sonnenlicht in 6 Min., dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt in ca. 60 Min., ganz im Dunkeln gehalten waren sie noch nach 100 Stdn. am Leben. Ebenso wie Akridin üben auch Phenylakridin, Eosin, Chinin in Verdünnungen, in welchen diese Stoffe für sich allein (im Dunkeln) entweder gar nicht oder nur noch sehr wenig giftig sind, einen stark schädigenden Einflufs auf Paramäcien aus. Die Wirkung steht mit der Eigenschaft genannter Stoffe, zu fluoreszieren, in genetischem Zusammenhang. Das Schädliche liegt indes nicht im erzeugten Fluoreszenzlichte, sondern im Vorgang der Fluoreszenzerregung. (Münch. med. Wchschr. **47**. 5—7. Pharmak. Inst. München.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Aspirin. Unter dieser Bezeichnung wird die Acetylsalicylsäure, weifse Krystalle, F. 135°, in W. von 37° zu 1% l., in den Handel gebracht. Es greift den Magen nicht an, passiert denselben unverändert u. wird erst im alkal. reagierenden Darm in seine Komponenten gespalten. Allgemein wird das Präparat als Ersatz für salicylsaures Natrium empfohlen. (D. Medizinalztg. **21**. 1185. 21/12. 1899.) PROSK.

V. Venturini u. **G. C. Cotta**, *Beitrag zum Studium der Pepsine des Handels.* Nach einem Hinweis auf Unterss. anderer Autoren über den gleichen Gegenstand

stellen Vff. die voneinander sehr abweichenden Anforderungen zusammen, die von den Pharmakopöen der verschiedenen europäischen Staaten an die Pepsine des Handels gemacht werden. Eigene Unterss. mit 28 Pepsinen überzeugten die Vff., daſs die Wirksamkeit der Pepsine in gar keinem Zusammenhang zu ihrer Zus. steht. (Boll. Chim. Farm. **39**. 5—9 u. 37—43. Januar.) ROTH.

Neue Arzneimittel. *Antiäthylin* ist das von BROCA, SABELIER u. THIBAULT aus dem Blute an A. gewöhnter Pferde hergestelltes *Serum gegen den Alkoholismus*, welches angeblich bei Trinkern einen Ekel gegen A. hervorrufen soll. — *Chielin* ist ein zu dermatologischen Zwecken empfohlenes, aus Olivenölseife, Glycerin, Birolin, Talcum, Zinkweiſs, Benzoëtinktur, dest. W. u. Extr. bulb. tulipeae africanae bestehendes Präparat, das sowohl in weicher Form, als auch in Form einer harten Seife in den Handel kommt. — *Sicco* heiſst das von H. SCHNEIDER, Berlin, hergestellte *trockene Hämatogen*. Rotbraunes, geruch- u. geschmackloses Krystallmehl, l. in k. W. zu einer völlig haltbaren, klaren Fl., die beim Kochen gerinnt. Zus.: 89,52% Eiweiſs, 0,332% Fe in organischer Bindung, 2,60% Mineralstoffe (Na, Ca, Mg, Mn, P_2O_5, SO_3, Cl, SiO_2), 0,11% Fett und 7,438% W.; durch den Magensaft werden 98% Sicco verdaut. (Pharm. Ztg. **45**. 87. 31/1.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel und *pharmazeutische Spezialitäten*. *Basicin* ist eine von SCHRÖDER und KRÄMER, Hamburg, in den Handel gebrachte „nach patentiertem Verf.“ hergestellte, caffeïnhaltige, in W. sll. Chininverb., die nach KREIDMANN andauernder und etwa dreimal so stark wie Chinin wirkt, ohne dessen unangenehme Nebenwirkungen zu zeigen. *Basicinöl* besteht aus 5 Tln. Basicin, 37,5 Tln. Chlf., 12,5 Tln. A. u. 45 Tln. Olivenöl. — *Guaiamar* nennt ENDEMANN den *Guajakolglycerylester*, $C_6H_4(OC_3H_7O_2)(OCH_3)$, der durch Einw. von Guajakol auf wasserfreies Glycerin erhalten wird. Trockenes, weiſses, krystallinisches Pulver, F. 75°, l. in A., Chlf., Ä., Glycerin und 20 Tln. W. Soll antiseptisch wirken und wird deshalb als Darmdesinfiziens empfohlen. — *Gynocardiaseife* ist die nach dem Vorschlag UNNA's aus dem wegen seiner unangenehmen Nebenwirkungen schwer zu nehmenden Gynocardiaöl hergestellte Natronseife. Wird als wirksames Mittel gegen Lepra gerühmt. — *Ibit* ist *Wismutoxyjodidtannat*, hergestellt von der Gesellschaft für chemische Industrie, Basel. Grünlichgraues, geruch- u. geschmackloses, wenig zusammenballendes Pulver von schwach saurer Reaktion, unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, l. in Natronlauge und verd. SS. Ist ziemlich lichtbeständig, färbt sich aber im direkten Sonnenlicht allmählich braun, zers. sich mit W. u. tierischen Säften unter B. einer jodärmeren, rot gefärbten Verb., entwickelt mit konz. SS. u. Oxydationsmitteln Jod. Wird als bakterizides u. geruchbindendes Wundantisepticum empfohlen. — *Tenalgin*, ein Bandwurmmittel für Tiere, ist angeblich ein Gemisch der Arekanuſsalkaloide. (Pharm. Ztg. **45**. 116. 10/2.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel und *pharmazeutische Spezialitäten*. Unter dem Namen *Betulol* u. *Colchisal* werden von E. FOUGERA u. Co., New-York, zwei Spezialitäten in den Handel gebracht, von denen die erstere, ein Liniment, *Salicylsäuremethylester* als wirksamen Bestandteil, die letztere, für innere Medikation bestimmt, *Colchicin* u. Salicylsäuremethylester enthält. — *Cascarin* heiſst der von LEPRINCE aus Cascara sagrada isolierte chemische Körper, dem die abführende Wirkung der Droge zukommen soll. Nach LAFFONT ist das Cascarin kein Drasticum, vielmehr in erster Linie ein Cholagogum, in zweiter Linie ein Laxans. Dosis: 0,1—0,3 g pro die. — *Djoeat* ist ein vom BAUER'schen „Institut für Diabetikerheilung“ in Dresden-Plauen angebotenes Heilmittel, bei dem es sich augenscheinlich um den Versuch handelt, das im vorigen Jahre auf den Markt gebrachte Djoeatin, ein Jambulpräparat, dem LENNÉ jedoch jede Wirkung absprach, wieder in Aufnahme zu bringen. —

Guajakolkakodylat wird von BARBARY in Form subkutaner Injektionen in Dosen von 0,03—0,05 g gegen Tuberkulose angewendet. (Pharm. Ztg. **45**. 134. 17/2.) DÜSTERBEHN.

Springer, *Die Arzneimittel der Phenetidingruppe.* Die vorliegende Abhandlung ist eine Zusammenstellung derjenigen Phenetidinderivate, die arzneiliche Anwendung finden, resp. gefunden haben oder noch finden sollen. Seit der Entdeckung des Phenacetins, des ersten u. medizinisch wichtigsten Gliedes dieser Gruppe im Jahre 1887 durch KAST u. HINSBERG, sind folgende Derivate des p-Phenetidins dargestellt worden. Über die meisten derselben ist bereits an anderer Stelle referiert. Methyl- u. Äthylacetphenetidin (C. **91**. I. 112. 856), Lactophenin (C. **94**. I. 218; **95**. I. 103). *p-Formylphenetidin*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH(HCO)$. *Triphenin* = *Propionyl-p-phenetidin*, *Benzacetin* = *Acetamidoäthylsalicylsäure*, $C_6H_2(OC_2H_5)^1(COOH)^2(NHCOCH_3)^4$, Hypnoacetin (C. **95**. II. 242; **97**. I. 410. 595), Citrophen (C. **96**. I. 172. 1130; **98**. I. 856). Apolysin (C. **96**. I. 172. 610. 1130). *Saliphen* = *Salicylsäure-p-phenetidin*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NHCOC_6H_4OH$, Thymacetin (C. **92**. I. 327), Amygdophenin (C. **97**. I. 469), Sedatin (C. **91**. I. 219), Phenocoll (C. **95**. I 970), Kryofin (C. **97**. I. 1216), Jodophenin (C. **91**. II. 134), Phesin und Cosaprin (C. **97**. II. 709), Phenosal (C. **98**. II. 825), Vanillin-p-phenetidid (C. **98**. I. 1251), p-Äthoxyphenylsuccinimid (C. **96**. I. 1120; **97**. I. 143), Opiansäure-p-phenetidid (C. **97**. I. 1121), Dulcin = Sukrol (C. **92**. II. 1032; **93**. II. 101. 231. 232. 695. 875; **94**. I. 641; **95**. II. 364; **96**. II. 1134; **97**. I. 299. II. 915). Malakin (C. **95**. I. 970) und Malarin (C. **98**. I. 856). Nach Ansicht des Vf.'s war keines der genannten Mittel im stande, die Vorzüglichkeit des Phenacetins zu erreichen, geschweige denn zu übertreffen. Das Gleiche gilt von den Derivaten des Anisidins, z. B. vom Methacetin (C. **89**. II. 343) etc. (Pharm. Ztg. **45**. 125—26. 14/2.) DÜSTERBEHN.

A. Eichengrün, *Über Epicarin.* Unter dem Namen „*Epicarin*" bringen die Elberfelder Farbenfabriken die von EICHENGRÜN und THOMAE dargestellte *β-Oxynaphtyl-o-oxy-m-toluylsäure*, $(COOH)(OH)C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6OH$, in den Handel, und zwar in zwei Marken „Epicarinum purum und Epicarinum veterinarium". Letzteres besitzt eine rötliche Färbung, die von einem beim Trocknen des ursprünglich farblosen Prod. durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes in geringer Menge entstehenden Farbstoffe herrührt, u. deren Entfernung gewisse Schwierigkeiten macht. In kleinen Mengen läfst sich das Epicarinum purum aus dem Veterinärprod. durch Umkrystallisieren aus Eisessig gewinnen, wenn man die ausgeschiedenen farblosen Blättchen vom F. 166°, welche Krystalleisessig enthalten, auf 120° erhitzt oder nochmals aus A., Bzl. oder W. umkrystallisiert. Farblose Nädelchen, F. 199°, sll. in A., Ä. und Aceton, zwl. in k. W., Eg., Bzl. und Chlf. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lsg. intensiv blau, mit konz., h. H_2SO_4 entsteht eine rotbraune, stark grün fluoreszierende Lsg., durch Schütteln mit Chlf. und Kalilauge tritt eine gelbliche, später in Gelbgrün übergehende Färbung ein. Das Epicarin besitzt starken Säurecharakter und bildet gut krystallisierende, wasserlösl. Salze. Die Alkalisalze sind ll. in A.; das Na-Salz ist wl. in W.

Epicarin ist ein starkes Gift für die Hautparasiten, dagegen für Warmblüter völlig ungefährlich. Es ist ein starkes, nicht reizend wirkendes Antisepticum, das bei innerlicher Darreichung durch den Harn zum gröfsten Teil unverändert wieder ausgeschieden wird. Epicarin ist nach KAPOSI ein prompt wirkendes Mittel bei Skabies, Herpes tonsurans maculosus u. Prurigo, nach FRICK auch bei der Sarcoptesräude der Hunde. (Pharm. Centr.-H. **41**. 87—92. 15/2.) DÜSTERBEHN.

B. Verheiden, *Zur Darstellung des Liquor ferri albuminati, D. A.-B. III.* Vf. empfiehlt, den Eisenalbuminatliquor aus dem Eiweifs frischer Eier herzustellen. Etwa 4 Teile frischen, entsprechen 1 Teil trockenen Eiweifses. Tritt mit der Eisenoxy-

chloridfl. selbst nach sorgfältigster Neutralisation kein oder nur ein sehr geringer Nd. ein, so liegt dies, wie Vf. anzunehmen geneigt ist, daran, dafs die verwendete Eisenfl. zu alt war. Ein Zusatz von 1—2 g NaCl (auf 4 kg Eisenalbuminatfl.) genügt, um diese Störung zu beseitigen. Der Eisenalbuminatnd. mufs spätestens in 12 Stdn. ausgewaschen sein und bei dieser Operation stets feucht bleiben. Wird der Nd. an einer Stelle trocken, oder erfordert das Auswaschen zu viel Zeit, so beeinträchtigt dies die Löslichkeit des Nd. in der vorgeschriebenen, verd. Natronlauge. (Pharm. Ztg. **45**. 132. 17/2.) Dürterbehn.

Willy Wobbe, *Zur Darstellung des Liquor ferri oxydati dialysati.* Auf die sich mit seiner Publikation über flüssiges, dialysiertes Eisenoxyd (S. 165) beschäftigende Abhandlung von E. Dieterich über den gleichen Gegenstand (Pharm. Ztg. **45**. 64) erwidernd, bemerkt Vf., dafs es ihm weniger um eine Darstellungsvorschrift zum genannten Präparat, als vielmehr um den Beweis zu thun war, dafs eine Substitution des dialysierten Liquors durch die Oxychloridfl. zu verwerfen ist. Im übrigen hält Vf. seine Behauptung, dafs die Dieterich'sche Vorschrift für Liquor ferri oxydati dialysati falsch oder ungenau sei, aufrecht. Die von Dieterich vorgeschriebene NH_3-Menge reiche nicht aus, um alles Sesquichlorid in Oxychlorid überzuführen, infolge dessen trete ein Eisenverlust beim Dialysieren ein. Vf. bezeichnet weiter das von Dieterich vorgeschriebene 12-stündige Stehenlassen der Fl. nach vollendeter Oxychlorierung als unverständlich, weil das Präparat dadurch der Gefahr des Gelatinierens ausgesetzt werde u. dann nach erfolgter Wiederverflüssigung im Dialysator einen im auffallenden Licht lehmig aussehenden Liquor liefere. Schliefslich erwähnt Vf., dafs ein Präparat, welches nach Dieterich's Vorschrift nur so lange dialysiert würde, bis die Eupatorfl. nur noch schwach sauer reagiert, noch ganz bedeutende Mengen von NH_4Cl enthalte. Es sei daher die Dialyse so lange fortzusetzen, bis $AgNO_3$ in der Erysatorfl. eine deutliche Rk. nicht mehr hervorruft, u. das Dialysat, mit Natronlauge erhitzt, keinen Geruch nach NH_3 mehr entwickelt. (Pharm. Ztg. **45**. 132—33. 17/2.) Düsterbehn.

Mineralogische und geologische Chemie.

Graf von Berkeley, *Über die genauere Bestimmung der Dichte der Krystalle.* Als Hauptfehlerquellen erwähnt Vf. folgende: 1. Ungenaue Bestimmung der Temperatur und des Volums, 2. Einschlüsse von Mutterlauge, 3. die Anwesenheit einer Luftschicht auf der Oberfläche und 4. die hygroskopische Beschaffenheit der Salze Um diese Fehler auf ein Minimum zu reduzieren, hat Vf. folgende Methode vorgeschlagen: 1. Es kommen zwei konische Pyknometer in Gebrauch, von etwa 7 ccm Inhalt, mit Thermometerstöpseln und kalibrierten Kapillarröhren. Das eine wird als Gegengewicht benutzt und wird aufsen gerade wie das andere behandelt. Es werden beide wiederholt auf 130° erhitzt und wieder abgekühlt, um das Glas in molekularen Ruhezustand zu bringen. Bei der Bestimmung des Volums setzt man die mit W. gefüllte Flasche in einen Exsikkator und saugt die Luft aus, bis das Wasser beim Klopfen siedet. Nachdem es einige Zeit gekocht hat, bringt man die Flasche heraus und steckt den Stöpsel in einer bestimmten Lage u. mit bestimmtem Druck hinein. Man trocknet nun die beiden Pyknometer und setzt sie auf die Wage; nachdem die Temperatur konstant geworden, und wenn das Niveau des Wassers (infolge des Verdampfens) innerhalb der Skala des Kapillarrohres liegt, notiert man das Gewicht, das Niveau im Kapillarrohr u. die Temperatur (die Maximaldifferenz zwischen acht Volumbestimmungen wurde zu 0,000 29 ccm gefunden). Wegen des hohen Ausdehnungskoeffizienten der gebrauchten Fl. (CCl_4) ist eine besondere Methode nötig, um die Temperatur der Wage konstant zu halten. — 2. Die Krystalle können gepulvert

und getrocknet werden, oder (besser) es werden kleine Krystalle bei konstanter Temperatur und ununterbrochenem Umrühren hergestellt. — 3. Das die gewogenen Krystalle enthaltende Pyknometer wird in der Weise mit einem Kölbchen CCl_4 verbunden, dafs beim Auspumpen der Luft aus jenem der CCl_4-Dampf hineingesaugt wird. Dann füllt man durch Neigen des Kolbens das Pyknometer mit CCl_4 (maximale Differenz zwischen 11 D.-Bestimmungen beim Quarz 0,02%). — 4. Um die Feuchtigkeit von der Oberfläche der Krystalle zu entfernen, saugt man durch das Pyknometer einen Strom trockener Luft, bis diese kein W. mehr in einem P_2O_5-Rohre abgiebt (maximale Differenz zwischen 4 D.-Bestimmungen beim K_2CO_3 0,04%). (Brit. Assoc. **1898.** 837; Z. Krystall. **32.** 285—86. Ref. BOWMAN.) HAZARD.

G. T. **Prior**, *Niobate und Titanate der seltenen Erden, chemisch dem Euxenit und Fergusonit verwandt.* Die Mineralien wurden in den zinnführenden Sanden des Embabaandistriktes in Swaziland in Südafrika gefunden u. stammen wahrscheinlich aus dem die Basis der Gesteinsreihe in diesem Distrikt bildenden Granitgneifs. 1. Ein dem Euxenit chemisch verwandtes Mineral. Sehr rauhe, abgerollte, tafelige Krystalle, zum Teil ganz ähnlich den von BRÖGGER beschriebenen Äschyniten von Hitterö. Bruch etwas muschelig mit lebhaft glasigem bis fettigem Glanz. Bräunlichschwarz, Strich blafs lederfarben, in dünnen Splittern gelblichbraun durchscheinend. Isotrop. D. 4,996. Analyse 1. durch Schmelzen mit Kaliumdisulfat, 2. durch Zersetzen mit rauchender Fluorwasserstoffsäure, 3. aus 1. und 2. kombiniert. Danach: $2R_2O_3 \cdot 4RO \cdot 6TiO_2 \cdot 4Nb_2O_5 \cdot 5H_2O$ oder $R_2^{III}(TiO_3)_3 \cdot 2R^{III}(NbO_3)_3 + 3R^{II}(TiO_3) \cdot R^{II}(NbO_3)_2 + 5H_2O$ also viel mehr dem Euxenit, als dem Äschynit genähert. Wegen der äufseren Ähnlichkeit mit „Äschynit" von Hitterö wurden Krystalle des letzteren untersucht, die ganz BRÖGGER's Beschreibung entsprachen. Dieselben stimmten in der Zus. ebenfalls mehr mit Euxenit als Äschynit überein, neben Niob- und Titansäure Yttrium- und Cererden (diese in geringerer Menge) enthaltend, mit Eisen, Uran und Kalk, wenig oder kein Zirkonium und Thorium, Titansäuregehalt wohl gröfser, als beim Swazimineral. Wahrscheinlich war also der von JEHN (Inaug.-Diss. Jena 1871) analysierte „Euxenit" von Hitterö identisch mit BRÖGGER's Äschynitkrystallen. BRÖGGER teilte Vf. mit, dafs unveröffentlichte Analysen BLOMSTRAND's an „Äschynit" von Hitterö und Arendal obige Resultate bestätigen. Da aber das Mineral von Hitterö krystallographisch nichts mit Euxenit gemein hat, sondern unzweifelhaft zum Äschynittypus gehört, so mufs der bisherige „Äschynit" von Hitterö einen neuen Namen bekommen; die Identität mit dem Swazimineral ist noch nicht absolut sicher erwiesen.

	Nb_2O_5	TiO_2	SiO_2	ThO_2	SnO_2	Y_2O_3 Er_2O_3	Ce_2O_3 La_2O_3 Di_2O_3
1.	36,68	21,89	2,12	—	0,29	18,13	3,22
2.	58,17		—	0,61	—	17,11	4,32
3.	36,68	21,89	2,12	0,61	0,29	17,11 [1]	4,32 [2]

[1]) Mol.-Gew. 246. — [2]) Mol.-Gew. 310.

	UO_3	UO_2	FeO	CaO	MnO	MgO	H_2O	Summe
1.	3,16		5,65	4,19	—	0,22	3,69	—
2.	2,14	0,49	5,60	4,06	0,19	—	—	—
3.	2,14	0,49	5,63	4,12	0,19	0,22	3,69	99,50.

(Mineralogical Magazine and Journal of the Min. Soc. **12.** 96—101; Z. Krystall. **32.** 279—80. Ref. HINTZE.) HAZARD.

L. J. **Spencer**, *Leadhillit aus den alten Bleischlacken von den Mendip-Hills in der Grafschaft Somerset.* Schon die Römer beuteten die Bleierze in den Mendip-Hills aus, jetzt arbeitet man fast nur die alten Schlackenhaufen wieder auf Blei durch. Das jetzt bei Priddy bearbeitete Material ist braun u. erdig u. enthält neben Kalk- u. Kohlenstücken etwa 6 $^0/_0$ Bleicarbonat. In entglasten Schlacken, halbgeschmolzenem Galenit u. Kohlenstücken kommen häufig kleine Krystalle von Cerussit, Anglesit u. Leadhillit vor. Bisher ist Leadhillit noch nicht unter diesen Umständen beobachtet worden. Lacroix erwähnt (**97**. I. 123) aus den römischen Bleischlacken zu Laurion in Griechenland, die mit Meerwasser in Berührung waren, folgende sekundäre Mineralien: Matlockit, Penfleldit, Laurionit, Fiedlerit, Phosgenit, Cerussit, Hydrocerussit und Anglesit. Die farblosen Leadhillitkrystalle von Mendip zeigen vollkommene basale Spaltbarkeit. Die Zwillingsbildung und die gemessenen Winkel widersprechen nicht der Annahme Miller's von rhombischer Symmetrie. Die Basisflächen komplizierter Zwillinge liefern stets einen einzigen scharfen Reflex, was bei dem gewöhnlichen monoklinen Leadhillit nicht der Fall ist. Manche Krystalle sind optisch einaxig. Es existieren also 3 Arten von Leadhillit, welche alle das gleiche Aussehen besitzen: a) monoklin, mit Axenwinkel 2E = 20°, b) rhomboëdrisch (?) — optisch einaxig (Susannit), c) rhombisch, 2E = $72^3/_4$°. Statt früher $PbSO_4 \cdot 3PbCO_3$ wird die Formel jetzt gewöhnlich $PbSO_4 \cdot 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ geschrieben, jedoch stimmen nicht zwei Analysen genau mit einander überein, so daſs auch andere Formeln vorgeschlagen worden sind. Zweifellos hat jede Art ihre eigene Konstitution und die Analysenschwankungen hängen vielleicht mit Mischungen von 2 oder allen 3 Arten in einem Krystall zusammen, wie solche an Stufen von Leadhills bereits nachgewiesen sind. Für weitere Analysen wird man also u. Mikr. das Material optisch prüfen müssen. (Brit. Assoc. **1898**. 875; Z. Krystall. **32**. 286—87. Ref. Bowman.)

Hazard.

A. **Lacroix**, *Eine neue Gruppe homogener Einschlüsse in vulkanischen Gesteinen.* Unter den Einschlüssen der vulkanischen Gesteine sind diejenigen, welche annähernd die Zus. der sie umgebenden Gesteinsmasse besitzen u. intratellurische, d. h. in der Tiefe verfestigte Magmen darstellen, als „völlig homogene" Einschlüsse (konkretionäre Schlieren deutscher Petrographen) von den basischen Ausscheidungen (endogene Einschlüsse Sauer's) getrennt zu halten. Jene sind streng an bestimmte Magmen gebunden, während die letzteren den petrographischen Charakter des sie umhüllenden vulkanischen Gesteins fast oder gänzlich verloren haben. Die auffälligsten u. zugleich spezialisiertesten Einschlüsse der ersteren Kategorie, welche Vf. kurzweg „enclaves complètes" nennt, sind — als Sanidinit wohlbekannt — diejenigen der eisenmineralienarmen, alkalifeldspatführenden Gesteine, wie Biotit- u. Ägirintrachyt, Sodalith- und Nephelinphonolith. Als *Mikrotinit* beschreibt Vf. analoge, glasige Plagioklase führende u. mit Andesiten u. Tephriten eng verbundene Schlieren aus dem Hypersthenandesit von Santorin und dem Noseantephrit des Mont-Dore in der Auvergne. Als solcher stellen dieselben ein weiſses, mitunter rosa gefärbtes, fein- und zuckerkörniges Gestein dar, in welchem allseitig ausgebildeter Apatit, Magnetit, Titanit Biotit, Amphibol, Augit, bezw. Nosean, Sodalith (Mont-Dore) in der Regel von zonenreichem Plagioklas (Labrador-Bytownit bis Oligoklas) — im Tephrit auſserdem von Sanidin — rings umgeben sind. Besonders charakteristisch für diese Schlierengesteine der Andesite und sauren Tephrite, welche stets die charakteristischen Elemente der umgebenden Magmen enthalten, ist deren holokrystallin-körnige u. — bei partieller Ausfüllung mit Tridymit oder gleichzeitig mit plagikolastischem Mikroperthit oder Quarz — zugleich miarolithische Struktur. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 348 bis 351. [5/2.*].)

Hazard.

A. **Lacroix**, *Eine wasserfreie, optisch negative Kieselsäure.* Unter dem Namen

Pseudochalcedonit beschreibt Vf. eine neue krystallinische Art der wasserfreien Kieselsäure, welche an verschiedenen Orten und von verschiedener Entstehungsweise mit Chalcedon, Quarzin u. Lutecit (Bull. Soc. franç. Minéral. **15**. 159—90; C. **93**. I. 225) mitunter in regelmäfsiger Anordnung vorkommt. D. nahezu 2,5. Zweiaxige (Axen nahe stehend!) optisch entschieden negative, dünne, doppeltbrechende Fasern. (C. r. d. l'Acad des sciences **130**. 430—32. [12/2.*].) HAZARD.

W. Bergt, *Das erste Anhydritvorkommnis in Sachsen (und Böhmen).* In dem Phonolith, der bei Schlössel (dicht an der sächsischen Grenze bei Hammer-Unterwiesenthal) gebrochen wird, wurde grobkörniger, stengelig-strahlig struierter, lebhaft smalteblauer Anhydrit gesammelt, der eine mandelähnliche M. im Phonolith gebildet haben dürfte, von letzterem durch eine dichte Kalkzone getrennt ist u. nach dieser Zone hin in weifsen Gips übergeht. Sowohl aus Böhmen wie aus Sachsen ist stofflich erhaltener Anhydrit noch nicht, sondern sind nur Pseudomorphosen nach solchem beschrieben. Eine Analyse teilt Vf. nicht mit. (Abhandlungen der naturwissenschaftlichen Gesellschaft Isis in Dresden **1899**. 88—92.) HAZARD.

C. F. Eichleiter, *Über das Vorkommen und die chemische Zusammensetzung von Anthraciden aus der Silurformation Mittelböhmens.* 1. Steinkohle im Diabas von Radotin. Eine Vertiefung auf einer Bankungsfläche des auf Graptolithenschiefer lagernden Diabas war mit zersetztem Gestein ausgefüllt, das von Adern kohliger Substanz durchzogen wurde. Die Kohle hatte die unter 1. angegebene Zus. Von dem gefundenen C gehören nur 0,56$^0/_0$ mineralischen Beimengungen (Carbonaten) an, demnach stimmt die Zus. sehr gut mit der carbonischer Steinkohlen überein, nur ist O + N vielleicht verhältnismäfsig etwas niedrig, u. hat der W.- u. Aschengehalt eine wohl nachträgliche Erhöhung erfahren. Vf. glaubt, dafs diese Kohlensubstanz von ursprünglich auf dem Silur lagerndem echten Carbon herrührt u. durch Einschwemmung in das konglomeratartig zerrüttete Gestein geriet. — 2. Steinkohle im Dolomit von Přidoli. Die Hohlräume der Wohn- u. Luftkammern mancher Orthoceraten, die der Dolomit lokal zahlreich führt, sind nach JAHN mit pechschwarzer, glänzender, amorpher Anthracitmasse vollständig ausgefüllt, deren Zus. unter 2. angegeben ist, worin 0,51$^0/_0$ C auf die beigemengten Carbonate der alkal. Erden kommen. Die Zus. ist also die einer echten carbonischen Steinkohle und spricht keinesfalls für anthracitische oder asphaltische Natur. Herzuleiten dürfte die Kohle von Algen u. Tangen sein, die gleichzeitig mit den Tierresten in den dolomitischen Sedimenten eingebettet wurden. Interessant ist, dafs nach JAHN manche Kammern, deren Wände drusig von Calcit- und Dolomitkrystallen bekleidet sind, Erdöl enthalten. Man mufs also wohl annehmen, dafs hier zwei gesonderte Zersetzungsprozesse nebeneinander verliefen, und zwar wurden vegetabilische Substanzen zu Steinkohle, tierische Reste zu Erdöl. — Bergteer und Kohle von Karlstein, Kuchelbad und Přidoli. Das dem Vf. vorliegende Erdöl war immer fest, und zwar färbte es teils Calcitkrystalle bräunlich, teils lag es als krümelige, hautartige, schwach nach Erdöl riechende M. in einzelnen Hohlräumen der Lobolithen; JAHN, der letztere frisch sammelte, sah beim Zerschlagen der Stücke oft Erdöltropfen herausspritzen. — 3. In den Höhlungen der Lobolithen von Karlstein waren Bergteer und Kohle etwa zu gleichen Teilen vorhanden. Die braune fragliche Substanz wurde durch Lösen in Chlf. von Calcit und Kohle befreit, hatte F. sicher unter 100°, wies, in Chlf. gel., kaffeebraune Farbe und schwach grünliche Fluoreszenz auf u. hatte die Zus. 3a. Die mit diesem Stoff vorkommende tiefschwarze, oft nicht unbedeutend glänzende, kleine Nester bildende Grieskohle hatte die Zus. 3b. Der hohe H-Gehalt legte den Gedanken nahe, dafs von 3a. etwas beigemengt sein könnte, u. es gelang thatsächlich, 37,6$^0/_0$ vom Pulver durch h. Chlf. in Lsg. zu bringen, welche die Zus. 3c. hatten, während die restie-

renden 62,4% die Zus. 3d. aufwiesen. — 4. In den Höhlungen der Lobolithen von Kuchelbad fanden sich Bergteer und Kohle nur spärlich, es wurde die 3a. entsprechende braune M. als 4a. bestimmt, u. ebenso die 3d. entsprechende, blättchenförmig ausgebildete als 4d. Aus Mangel an Material konnten 3b. und 3c. entsprechende Analysen nicht ausgeführt werden. — 5. Die Lobolithenhöhlungen von Přidoli enthielten reichlich kohlige, bröckelige Anhäufungen, während die braune, wachsartige M. scheinbar fehlte. Die kohlige M. besaſs die Zus. 5b., der Chloroformauszug 5c. und der Rückstand 5d. — Die Zus. der braunen, wachsartigen MM. a. schwankt zwischen den Zahlen, welche für flüssige Erdöle angegeben werden, infolgedessen hat sie Vf. eben als Bergteer bezeichnet, der die flüchtigen KW-stoffe abgegeben und durch das Vorherrschen von Paraffin die zähe, wachsartige Form angenommen hat. Bei den geringen Unterschieden in der Zus. der Substanzen c. und dem völligen Übereinstimmen ihrer Eigenschaften kann man behaupten, daſs beide ein u. dasselbe sind. Die Substanz d. hat in zwei Fällen die Zus. einer hochwertigen Steinkohle u. nähert sich einmal (Kuchelbad) im C-Gehalt dem Anthracit, nur daſs der H-Gehalt noch zu hoch ist. b. ist weiter nichts als ein Gemisch von a. und d. Ein genetischer Zusammenhang zwischen den zusammen vorkommenden Kohlen und erdölartigen Prodd. ist mit Sicherheit in Abrede zu stellen.

	C	H	O + N	S (verbrennl.)	H_2O	Asche	Summe	S in d. Asche	Gesamt-S
1.	76,04	3,71	5,28	0,28	5,80	8,35	100,00	0,43	0,71
2.	75,46	4,11	9,41	0,92	4,95	5,15	100,00	0,22	1,14
3a.	81,83	12,77	5,40	—	—	—	100,00	—	—
3b.	82,64	7,05	8,81	—	0,60	0,90	100,00	—	—
3c.	80,81	11,74	7,45	—	—	—	100,00	—	—
3d.	83,55	6,38	8,24	—	—	1,83	100,00	—	—
4a.	82,64	13,90	3,46	—	—	—	100,00	—	—
4d.	90,55	3,91	4,49	—	—	1,03	100,00	—	—
5b.	78,75	5,47	12,02	—	1,76	2,00	100,00	—	—
5c.	80,28	10,02	9,70	—	—	—	100,00	—	—
5d.	82,64	4,27	11,09	—	—	2,00	100,00	—	—

(Verh. geol. Reichsanst. Wien **1899**. 348—62.) HAZARD.

Analytische Chemie.

A. Herzfeld, *Zur Bestimmung der in zweiprozentiger Citronensäure löslichen Phosphorsäure.* Vf.'s Publikation gleichen Titels (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 862; C. **99**. II. 1139) veranlaſste eine Nachuntersuchung der fraglichen Thomasschlacke durch Prof. MORGEN. Dieser fand nichts Abnormes und machte Vf. auf eine nur in Broschürenform von WAGNER publizierte Abhandlung aufmerksam. Nach dieser sollen 5 g Thomasmehl in eine Halbliterflasche gebracht werden, in welche zuvor 5 ccm A. gegossen sind. Man füllt sodann mit verd. (2%ig.) Citronensäurelsg. von 17,5° C. bis zur Marke auf, verschlieſst mit einem Kautschukstopfen und bringt die Flasche ohne Verzug in einen Rotierapparat, welcher sich in der Minute 30 bis 40-mal um seine Axe dreht. Sodann wird sofort filtriert. — 1. 50 ccm des Filtrats werden mit 100 ccm Molybdänlsg. versetzt, das Becherglas in ein etwa auf 60° oder 90° oder 95° erwärmtes Wasserbad gestellt, nach 10—15 Min. herausgenommen u. bei Zimmertemperatur erkalten gelassen. Man filtriert, wäscht den gelben Nd. mit 1%ig.

Salpetersäure aus, löst ihn in ca. 100 ccm 2%ig. Ammoniak, fällt die Lsg. unter Eintröpfeln und beständigem Rühren mit 15 ccm Magnesiamixtur und filtriert nach 2 Stdn. — 2. 50 ccm obiger Lsg. werden längstens nach einer Stunde mit 50 ccm citrathaltiger Magnesiamixtur gefällt und 30 Min. lang ausgerührt (Rührapp. nach STUTZER oder kräftig wirkender Schüttelapp. anderer Systeme). Der entstandene Nd. wird sogleich oder längstens nach einer Stunde filtriert und in bekannter Weise behandelt.

Als Vf. nach diesen Vorschriften arbeitete, fand er seine früheren Bedenken bezüglich der ungünstigen Einw. der Silikate unbegründet. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind **1900**. 77—78. Berlin.) HAEFCKE.

Jul. A. Grober, *Quantitative Zuckerbestimmungen mit dem Eintauchrefraktometer.* Die optische Werkstatt von C. ZEISS in Jena stellt ein Refraktometer her, das für wss. und alkoh. Lsgg. von niedrigem Brechungskoeffizienten bestimmt, einfach zu benutzen u. verläßlich in den Resultaten ist. Die Messung erfolgt so, daß der Grenzwinkel der Totalreflexion in einem Körper von bekannter höherer Lichtbrechung beobachtet wird, dessen brechender Fläche parallel die Lichtstrahlen die zu untersuchende Fl. durchlaufen müssen. Das Refraktometer wird mit seinem unteren Ende in die Fl. eingetaucht, in dem ein Prisma aus hartem Glase mit einem Brechungsindex von 1,51 und einem brechenden Winkel von 63° eingeschlossen ist. Die mittels eines Hilfsapp. eintretenden Lichtstrahlen werden an der Berührungsfläche von Glas u. Fl. total reflektiert u. geben eine in der zehnfachen Vergrößerung des an das Prisma angeschlossenen Handfernrohrs sehr scharfe Schattengrenzlinie, die je nach dem Brechungskoeffizienten der betr. Fl. einen verschiedenen Platz auf einer dem Fernrohre eingefügten 100-teiligen Skala einnimmt. Aus einer dem App. beigegebenen Tabelle läßt sich der wahre Brechungskoeffizient berechnen. Um die Schattengrenzlinie zu achromatisieren, wie es bei Fll. mit verschiedener Dispersion der Fall ist, ist zwischen Prisma und Fernrohr ein dreiteiliges Amiciprisma eingeschaltet, daß gleichzeitig zur annähernden Messung und Vergleichung der Dispersion benutzt werden kann. Mittels einer Mikrometerschraube läßt sich die verschiebliche Grenzlinie so einstellen, daß man $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ Skalenteile mit einem Fehler von höchstens $\pm 0,1$ ablesen kann.

Vf. hat mit diesem App. zuckerhaltige Lsgg. und speziell diabetische Harne untersucht, und zwar vor und nach der Vergärung des Zuckers. Als Skalenwert, der 1% Zucker entspricht, ergab sich die Zahl 2,9 bei 49 Untersuchten mit Kontrollbestimmungen. Bei Zuckerbestimmungen hat man so zu verfahren, daß man die erhaltene Ablesungsdifferenz durch 2,9 dividiert, um den Prozentgehalt zu ermitteln; eine beigefügte Tabelle gestattet ein sofortiges Ablesen des %- und ‰-Gehaltes.

Eine weitere Anwendung des Refraktometers besteht in der *Herstellung und Kontrolle von Normallösungen*, ferner in der *Bestimmung des Eiweißgehaltes von Flüssigkeiten.* Die verschiedenen Eiweißkörper besitzen verschiedene Brechungskoeffizienten; es schien nicht unmöglich, bei der Trennbarkeit der einzelnen Eiweißkörper durch verschiedenartige Aussalzung den Gehalt einer Fl. an einzelnen Eiweißen zu berechnen. Aber die Brechungskoeffizienten liegen nicht sehr weit von einander, und da 1% Eiweiß — als Mittel der verschiedenen Stoffe — nur einer Refraktometerdifferenz von drei Skalenteilen entspricht, war es noch nicht möglich, eine genauere Bestimmung vorzunehmen. Immerhin übertrifft die Refraktometerablesung die ESBACH'sche Methode an Schärfe und Zeitersparnis. Man säuert zwei Portionen der zu untersuchenden Fl. mit gleich viel sehr verd. Essigsäure wenig an, fällt in der einen durch Kochen das Eiweiß, filtriert beide, vergleicht sie refraktometrisch

und dividiert die Differenz beider Bestimmungen durch 0,3, um die °/₀₀ Eiweiß zu erhalten. — Weitere Unterss. darüber werden noch veröffentlicht werden. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **21**. 201—7. 24/2. Med. Klinik. Jena.) PROSKAUER.

Leonard P. Kinnicut u. **George R. Sanford**, *Die jodometrische Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenoxyd.* Bei Temperaturen zwischen 150—200° wird Jodpentoxyd durch Kohlenoxyd zersetzt unter B. von freiem Jod und Kohlensäure:

$$J_2O_5 + 5CO = J_2 + 5CO_2.$$

Dies ist von NICLOUX (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 746) und GAUTIER (C. r. d. l'Acad des sciences **126**. 931) benutzt worden, Kohlenoxyd quantitativ zu bestimmen, indem die Menge des freien Jods durch kolorimetrische Prüfung der Chlf.-Lsg. oder die Menge der Kohlensäure bestimmt wurden, doch gaben beide Methoden schlechte Resultate. Dagegen erhalten die Vf. gute Resultate, wenn sie die Menge des freien Jods mit $^1/_{1000}$ normaler Natriumthiosulfatlsg. titrierten. Eine Kohlenoxydmenge von 0,025 ccm in 1000 ccm Luft konnte noch bestimmt werden. Wasserstoff ist auf das Pentoxyd ohne Einfluß, und andere reduzierende Verbb. werden durch vorgelegte U-Röhren mit Schwefelsäure und Kalilauge absorbiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 14—18. Januar. [2/11. 1899.] Worcester Polytechnic Institute.) POSNER.

George Auchy, *Die Bestimmung des Graphits durch Verlust.* Die Bestimmung des Graphits durch Gewichtsverlust beim Glühen ist unsicher, weil der Graphit nicht immer aus reinem Kohlenstoff besteht, sondern auch andere verbrennbare Substanzen, Verbb. von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff u. Schwefel enthält. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 47—48. Januar.) POSNER.

James Otis Handy, *Die volumetrische Bestimmung des Magnesiums.* Die gewichtsanalytische Bestimmung des Magnesiums ist nicht ganz sicher, weil das beim Glühen des gefällten Ammoniummagnesiumphosphats zurückbleibende Magnesiumpyrophosphat schwer vollkommen weiß und von konstantem Gewicht zu erhalten ist, und die bisher bekannten maßanalytischen Methoden sind entweder sehr zeitraubend oder zu kostspielig. Vf. empfiehlt nun folgende Methode. Man versetzt die Lsg. des Magnesiumsalzes mit Ammoniak u. mit einer konzentrierten Lsg. von Natriumammoniumphosphat (ca. 1 ccm für 0,01 g Magnesiumoxyd). Man rührt 5 Min. lang lebhaft um oder schüttelt in einer Flasche. Nach der Klärung, bezw. nach 15 Min. wird filtriert und mit 10°/₀ig. Ammoniak gewaschen. Dann bringt man das Filter mit dem Nd. nochmals auf Lagen trockenen Filtrierpapiers, um die Hauptmenge der darin sitzenden Fl. zu entfernen u. trocknet entweder ca. eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur oder 20 Min. bei 50—60°. Der Nd. wird dann mit dem Filter in überschüssige $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure gebracht, darin gelöst und die überschüssige S. mit $^1/_{10}$ normaler Natronlauge u. Methylorange zurücktitriert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 31—39. Januar. [2/1.] Pittsbury.) POSNER.

M. Hoehnel, *Der Nachweis des Quecksilbers im Harn.* Vf. vermeidet beim Nachweis des Hg im Harn die vorherige Zerstörung der organischen Substanz dadurch, daß er dem Harn zuvor eine genügende Menge KCN zusetzt, wodurch er zugleich den störenden Einfluß etwa vorhandener Jodide aufhebt. 1 l Harn wird im Wasserbad auf 250 ccm eingedampft, 3—4 g reinen KCN hinzugesetzt, die Fl. $^1/_2$ Stde. bei 60—70° digeriert u. darauf filtriert. In das braune Filtrat bringt man 2—3 Streifen aus dünnem, sorgfältig gereinigtem Kupferblech von je 10 qcm Fläche und läßt das Ganze 2 Stdn. bei 60—70° stehen, worauf die Bleche mit W., A. u. Ä. abgespült u. $^1/_2$ Stde. an der Luft getrocknet werden. Bei Ggw. von etwa 0,002 g Hg erscheinen

die Bleche glänzend silberweifs, bei Ggw. geringerer Mengen Hg, etwa 0,001 oder 0,0005 g, schwach blauweifs, besitzen aber stets eine blanke Oberfläche. Der Nachweis des auf den Blechen niedergeschlagenen Hg erfolgt in üblicher Weise. (Pharm. Ztg. **45**. 126. 14/2. Breslau. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Friedrich Eschbaum, *Über eine neue klinische Methode zur quantitativen Bestimmung von Quecksilber im Harn und die Ausscheidung dieses Metalles bei mit löslichem metallischen Quecksilber behandelten Kranken.* Vf. bindet nach der üblichen Methode mit einigen Kautelen das im Harn befindliche Hg an Cu, trennt es von letzterem durch Erhitzen und nimmt es dann mit einem Stückchen metallischem Ag von den Wandungen des Reagensglases weg. Durch Wägung des Silberplättchens vor und nach der Amalgamierung findet man die Menge des vorhandenen Quecksilbers. Der zu untersuchende Harn wird mit etwas Traubenzucker erhitzt, indem man während des Kochens in kleinen Mengen eine zur Ausfällung der Phosphate ausreichende Menge Natronlauge (etwa 15 ccm pro Liter) zufügt. Man läfst absetzen, giefst die über dem Nd. stehende Fl. ab und bringt den Rückstand in ein gröfseres Reagensglas, aus dem man ihn nach dem Absetzen von der Fl. trennt. Man giebt nun $^1/_{10}$ seines Volums reiner offizineller Salzsäure hinzu, mit der man vorher den Kolben ausgespült hat, und taucht ein der Höhe und dem Durchmesser der Fl. entsprechendes Kupferdrahtnetz ein. Das Glas mit dem Kupfer wird 20 Min. in sd. W. gestellt und hierauf zunächst lose, dann fest verschlossen mindestens 24 Stdn. im Wasserbade stehen gelassen, indem man die Temperatur auf 45—60° erhält. Das Kupfernetz reinigt man durch W., welches etwas Natronlauge enthält, dann mit lauwarmem W., wäscht es mit A. und dann mit Ä., worauf man es $^1/_2$ Stde. an der Luft liegen läfst. (Letzteres erscheint von darauf niedergeschlagener organischer Substanz aus dem Harn bisweilen dunkelbraun bis schwarz; durch Stehenlassen in W. mit wenig Natronlauge kann man die reine metallische Oberfläche wieder herstellen.) Darauf wird das Kupfernetz mit einem Glasstabe in ein Reagensglas eingedrückt, in einer Bunsenflamme stark erhitzt u. das sublimierte Quecksilber mit einem ca. $2^1/_2$ cm langen, 0,7 cm breiten, 1 mm dicken Silberplättchen amalgamiert, indem man dieses an den Wandungen, wo das Quecksilber sitzt, entlang gleiten läfst, bis man beim Hineinsehen durch die obere Öffnung bei auffallendem Licht keinen Beleg mehr wahrnehmen kann. Die Menge Hg wird durch die Gewichtszunahme das Silberplättchens festgestellt, welches man vor dem Gebrauche durch Erhitzen und Abreiben mit Schmirgelpapier etc. von dem von früheren Operationen anhaftenden Hg befreit. — Bei nicht allzu geringen Mengen von Hg kann man es auch durch Erhitzen des Silbers und die dadurch erfolgende Gewichtsabnahme quantitativ bestimmen. Der Arzt, der keine feine Wage besitzt, kann das amalgamierte Silberplättchen einem Chemiker zur Wägung übermitteln.

Vf. berichtet schliefslich über die Unterss. von Harn luetischer Patienten, die mit dem von O. WERLER eingeführten 10%ig. Unguent. Hydrarg. colloidalis behandelt worden waren. Es wurde festgestellt, dafs nach der Inunktion mit genanntem Präparat bereits 48 Stdn. nach der ersten Einreibung Hg im Harn erschien und noch 6 Wochen nach beendeter Kur nachgewiesen werden konnte. Die übliche Jodprobe erwies sich weniger empfindlich, als das obige Verf.; sie läfst sich mit dem aus dem Silberplättchen erhaltenen Sublimat zur Kontrolle anstellen. (Dtsch. med. Wchschr. **26**. 52—55. Kgl. Tierärztl. Hochsch. Berlin.) PROSKAUER.

J. E. Clennell, *Kupferbestimmung in Cyanidlösungen.* Bei der Aufarbeitung der Erze nach dem Cyanidverf. ist die Ggw. von Kupfer in den Laugen lästig; eine rasche Bestimmung desselben ist daher nötig, um sich für oder wider die Anwendung des gen. Verf. zu entscheiden. Da die übliche Titration der kupferhaltigen Cyanid-

lsgg. mit Silbernitrat recht verschiedene Werte liefert, je nachdem man vorher Kaliumjodidlsg. zugesetzt hat oder nicht, so schlägt Vf. ein Verf. vor, demzufolge nach Neutralisation des überschüssigen Alkalis u. Kaliumcyanids das Kupfercyanid durch überschüssige Schwefels. gefällt u. der Säureüberschufs durch Alkali zurücktitriert wird. Die verbrauchte S. entspricht einer äquivalenten Menge Kupfer. Die Ausführung ist wie folgt: 10—50 ccm der zu untersuchenden klaren Lsg. giebt man in einen Meſskolben zu 100 ccm und setzt so lange tropfenweise erst verd., dann $^1/_{10}$-n.-Schwefelsäure zu, bis die anfangs auftretende Trübung nicht mehr verschwindet, und die Flüssigkeit leicht getrübt erscheint. Nun fügt man so viel weitere $^1/_{10}$-n.-Schwefels. zu, daſs jedenfalls ein Überschuſs davon vorhanden ist, füllt den Kolben bis zur Marke mit dest. W. auf und schüttelt kräftig um. Von dem Kupfercyanid filtriert man durch ein eisenfreies Filter ab und titriert 50 ccm des Filtrats mit $^1/_{10}$ n.-Natriumcarbonatlsg. zurück. (Indikator: 1 Tropfen einer 0,25%ig. Lsg. von Methylorange.) Die zur Fällung des Kupfercyanids verbrauchte Menge S. entspricht der äquivalenten Menge Kupfer. — Die Resultate sind exakt, wenn nicht weniger als 0,02 g Kupfer zugegen sind. Die $^1/_{10}$-n.-Schwefelsäure stellt man sich am besten nach dem beschriebenen Verf. auf bekannte, in Kaliumcyanid gelöste Mengen Kupfer ein. Bei Ggw. von Zink, Silber u. Eisen ist die Methode nicht brauchbar. Sulfocyanide und Ammoniumsalze schaden nicht. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 14—16; 31/1. [22/12. 1899.] New-York.) RUFF.

John Clark, *Analyse von Kupfer u. s. w.* Bei Analysen von met. Kupfer ist es von Vorteil, das Cu vor der Trennung u. Bestimmung der Verunreinigungen zu entfernen. Nach FLAGOLOT (J. pr. Chem. [I.] **61**. 107) geschieht dies durch Fällung des Cu als Jodür in schwefels. oder salpeters. Lsg. bei Ggw. von SO_2 — ev. mit Zusatz von Weins., wenn Antimon zugegen ist. Nach JUNGFER (Z. Anal. Ch. **27**. 64) läſst sich das Sb auf diese Weise nicht vollständig in Lsg. erhalten. — Vf. findet aber, daſs bei Ggw. von hinreichend Salzs. alles Sb in Lsg. bleibt, und verfährt deshalb in folgender Weise: 10 g Metall werden in Salpeters. gel., bis auf ein kleines Vol. eingedampft, mit Soda alkal. gemacht u. in Salzs. gel. Zu der k. Lsg. setzt man 30 g KJ in Lsg. u. so viel einer Natriumsulfitlsg., bis alles Jod gel. ist. Das Kupferjodür setzt sich rasch ab, wird dann abfiltriert u. erst mit verd. HCl, dann mit k. W. gewaschen u. nach dem Verf. von BROWN (J. Chem. Soc. London **10**. 65) titrimetrisch bestimmt, welches recht brauchbare Resultate liefert. Die von dem Kupferjodür abfiltrierte Lsg. wird gekocht, bis die SO_2 entfernt ist, mit Weins. versetzt, ammoniakalisch gemacht und mit wenig Schwefelammonium gefällt. In dem Sulfidnd. bestimmt man Cu, Bi u. Pb in bekannter Weise, in der Lsg. davon As, Sb u. Sn. As wird im Schwefelwasserstoff-Salzsäurestrom als $AsCl_3$ abdestilliert u. im Rückstand werden Sb u. Sn getrennt, indem ersteres durch Stahlspäne niedergeschlagen wird, wobei nur sehr wenig Zinn mitgefällt wird. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 27—28; 31/1. [19/1. 99.] Glasgow.) RUFF.

John Clark, *Trennung von Wismut und Blei.* Die einzigen Methoden, das Wismut von Blei durch Fällung als Metall zu trennen, sind diejenigen von ULLGREEN, PATERA u. CLASSEN. Die ersten beiden sind nach Z. f. angew. Ch. **1895**. 531; C. **95**. II. 906 unzuverlässig, die letztere elektrolytische liefert ein mit Wismut verunreinigtes Bleisuperoxyd. — Vf. kocht die Lsg. der Chloride mit Stahlspänen, wodurch das Wismut rasch gefällt wird, und bestimmt im Filtrat davon das Blei als Sulfat; das Wismut, zusammen mit dem ungelösten Eisen, wird in Salzs. unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Sulfid wird in Salpeters. gel., mit Ammoniumcarbonat gefällt u. als Oxyd gewogen. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 26—27. 31/1. [19/12. 1899.] Glasgow.) RUFF.

Mankiewicz, *Die Salicylsulfosäure als Eiweifsreagens.* Die Probe wird in folgender Weise vorgenommen: Der klare, möglichst filtrierte Harn — trüber Harn wird durch Zusatz von etwas Magnesiumsulfat oder Natriumdicarbonat u. Filtration geklärt — wird in Menge von ca. 10 ccm in einem Reagensröhrchen mit 0,1—0,15 g Sulfosalicylsäure (d. i. ungefähr die Menge einer Erbse) in Substanz versetzt und stark geschüttelt. Bei 0,001°/₀ Eiweifsgehalt entsteht eine sehr schwache bläuliche, diffuse Färbung, welche nur auf dunkler Unterlage deutlich erkennbar ist. Bei 0,003°/₀ Eiweifs ist die Trübung deutlich, opaleszierend; bei 0,005—0,01°/₀ nimmt der Nd. eine weifsliche Färbung an; bei 0,02°/₀ Eiweifs ist die Trübung ganz dicht. (Monatsber. Gesamtleist. d. Krankh. d. Harn- u. Sexualapparates **4**. Heft 11; Berl. klin. Wchschr. **36**. Litteraturauszüge 93.) PROSKAUER.

Ed. Schär, *Über die Natur der Klunge'schen Aloëreaktionen und die Oxydationswirkungen der Kupfersalze in Gegenwart von Cyanverbindungen.* Anläfslich einer kritischen Übersicht über die Aloërkk. von K. HEUBERGER (S. 226) finden sich auch die verschiedenen von A. KLUNGE aufgefundenen Aloë-, bezw. Aloïnrkk. besprochen, welche zur Erkennung der Aloë, sowie zur Unters. diverser Aloësorten u. Aloïnarten verwendbar sind. Von diesen Rkk. erinnern zwei, nämlich die „Halogenidrk." und „Cyanrk." auffällig an das bekannte Verhalten, welches stark verdd. Kupferoxydsalze in Ggw. gewisser Substanzen, namentlich verschiedener Cyanverbb., zu gel. Guajakharz zeigen. Über letztere hat Vf. schon vor Jahren berichtet (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **1896**. I.; C. **96**. I. 669). Derselbe bespricht in der vorliegenden Abhandlung eine nähere Unters. der KLUNGE'schen Aloërkk. unter Berücksichtigung seiner eigenen im Verein mit SCHÖNBEIN angestellten Guajakkupferreaktionen. Bezüglich des Inhalts dieser Abhandlung mufs auf das Original verwiesen werden. (Arch. der Pharm. **238**. 42—48. 31/1. [3/1.] Strafsburg. Pharm. Univ.-Inst.) V. SODEN.

Franz Schmidinger, *Zum quantitativen Nachweis des Chloralalkoholats.* Vf. zeigt mit einigen Beleganalysen, dafs sich der Gehalt an *Chloralalkoholat in dem Chloralhydrat* der Pharmakopöen bequem nach der ZEISEL'schen Methoxylbestimmungsmethode (Monatshefte f. Chemie **6**. 992) durch Erhitzen des Chloralalkoholats mit HJ u. quantitative Bestimmung des entstehenden Jodäthyls feststellen läfst, ohne dafs dabei störende Nebenrkk. auftreten. Anzuwenden: 1—2 g Chloralhydrat. (Monatshefte f. Chemie **21**. 36—38. 31/1. [9/11. 1899.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) RUFF.

Augustus H. Gill u. Walter O. Adams, *Über Hübl's Jodmethode zur Öluntersuchung.* Diese Methode gründet sich, wie bekannt, darauf, dafs die ungesättigten Glyceride des Öls mit Jod Additionsprodd. bilden, u. hat den Nachteil, dafs nebenher verschiedene Quantitäten von Substitutionsprodd. entstehen können. Um dies zu verhindern, sind verschiedene Jodüberträger benutzt worden, u. die Vff. machen nun Verss. unter Zusatz von Quecksilberjodid, und zwar in methylalkoh. Lsg. Sie empfehlen die Methode als zuverlässig, weil die Abwesenheit fremder Halogene die B. von Jodhaloiden u. die Abwesenheit von W. das Freiwerden von Sauerstoff verhindert, und man dadurch die wahren Jodadditionswerte erhöht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 12—14. Januar. [29/11. 1899.] Boston. Massachusetts Institute of Technology.) POSNER.

M. Trubek, *Die technische Analyse der Lakritzen.* Die einzigen zusammenfassenden Mitteilungen über die Analyse der Lakritzen findet sich in HAGER's „Pharmazeutischer Praxis". Die dort angegebene Methode zur Bestimmung einiger Konstituenten der Lakritzen giebt aber keine exakten Resultate. Vf. empfiehlt folgende Arbeitsweise: Zu 2 g des zu untersuchenden Extraktes werden 5 ccm W. u.

in der Wärme unter Umrühren 20 ccm 96 $^0/_0$ ig. A. gegeben. Dann wird durch ein gewogenes Filter filtriert und mit 100 ccm verd. A. (1 Tl. W., 4 Tle. A.) gewaschen. Der Rückstand wird bei 105° getrocknet u. als Gummi, Stärke etc. gerechnet. Das Filtrat wird auf 1—1,5 ccm eingedampft, in 2 ccm Eg. gelöst und unter Rühren mit 30 ccm absolutem A. versetzt. Der Nd. wird auf ein gewogenes Filter gebracht, mit absolutem A. gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Er stellt keine reine Glycyrrhizinsäure sondern ein Salz dar. Um den genauen Betrag der S. zu erhalten, wird ein aliquoter Teil verascht u. 0,7 des Prozentgehaltes an Asche von der Prozentzahl des Salzes abgezogen. Das Filtrat von Glycyrrhizinsalz wird wiederholt abgedampft, bis die Essigsäure vertrieben ist, der Rückstand auch bei 105° getrocknet u. als sogenannte Extraktivstoffe gewogen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 19—21. Januar. [14/11. 1899.] New-York.) Posner.

J. G. A. Rhodin, *Laboratoriumsmethode zur Kohlenanalyse für die Gasfabrikation*. Vf. beschreibt einen aus den Utensilien des Laboratoriums zusammenstellbaren App. zur Bestimmung der Ausbeute an Leuchtgas aus Kohlen, der die in der Praxis erzielten Resulte zwar etwas höher, aber exakter (?) wiedergeben soll, als die gebräuchlichen aus Eisen konstruierten, da die in letzteren erzielte Hitze nicht hoch genug sei, um die letzten Reste Gas auszutreiben. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 12—14. 31/1. [5/1.] Manchester.) Ruff.

Technische Chemie.

Hermann Rieth, *Bildung von Knallgas in Dampfkesseln*. Nach der Mitteilung von Mecke (S. 146) ist die B. von Wasserstoff zu erwarten, aber nicht klar, woher der zur B. von Knallgas nötige Sauerstoff hergekommen ist, ob aus dem Kesselspeisewasser oder durch Undichtigkeit des Kondensators von aufsen eingetreten. Nach Vf.'s Meinung ist auch die ungeheure Wirkung der Explosion durch Knallgas allein schwer erklärlich, namentlich wenn man die als Kraftquelle benutzten Explosionen in der Gasmaschine vergleicht. Unerklärt ist schliefslich, woher der zündende Funke gekommen ist. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 165—66. 13/2.) Woy.

Konrad Norden, *Über eine Methode zur Bestimmung der wahren Oberflächen von Akkumulatorplatten*. Die wahre Oberfläche der gewellten oder porösen Anodenplatten ist nur ein Bruchteil der scheinbaren; das Verhältnis dieser zu jener wird nach Wilke als Oberflächenentw. bezeichnet. Zur Bestimmung der wahren Oberfläche wählt der Vf. eine Rk., die von der Stromdichte abhängig ist, u. bei bekannter Stromstärke das Verhältnis dieser zur Stromdichte, die wahre Oberfläche, zu bestimmen gestattet. An der Anode entwickelt sich bei der Elektrolyse einer mit Oxalsäure versetzten verdünnten Schwefelsäure neben dem Sauerstoff das durch Oxydation der Oxalsäure entstehende Gas, das der Vf. irrtümlich für ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäure ansieht. Je geringer die Stromdichte ist, um so mehr überwiegt die Zers. der Oxalsäure. Verss. mit Bleianoden ergaben, dafs das Verhältnis des Gesamtstroms zu dem zur Oxalsäurezers. benutzten Anteil des Stroms mit der Stromdichte steigt und, wie der Vf. schliefst, ihr proportional, während in Wirklichkeit die Zahlen zwischen 1,22 bei 2,5 Amp./qdm und 3,15 bei 11,43 Amp./qdm liegen, die Dichten also langsamer steigen, als die Verhältniszahlen. Für eine gerillte Bleiplatte hat der Vf. aus der Oxalsäureoxydation das Verhältnis der wahren zur scheinbaren Fläche bestimmt, noch nicht für wirkliche Akkumulatorplatten. (Z. f. Elektrochemie **6**. 397—403. 1/2.) Bodländer.

Otto Pfeiffer, *Natronwäscher für Salmiakgeistfabrikation*. Wie Vf. (J. f. Gasbel. **41**. 69 u. 113) gezeigt hat, enthält Gaswasser etwa $^3/_4$ seines gesamten NH_3 un-

gebunden, so dafs zur Abtreibung nur die dem letzten Drittel entsprechende Kalkmenge nötig ist. Aber bei Zugabe nur der theoretisch nötigen Menge CaO verzögert sich die Übertreibung der letzten Mengen NH_3 sehr erheblich, bis der zu vernachlässigende Restbetrag von 0,03% erreicht wird. Giebt man einen Überschufs von 20 kg CaO auf die Blasenfüllung, so wird die Abtreibung ganz wesentlich beschleunigt. Auch bei Anwendung nur der theoretischen Kalkmenge ist bei sonst regelrechtem Betriebe niemals ein Übergehen von H_2S bis zu den Absorptionsgefäfsen wahrgenommen worden. Anders bei gewissen Betriebsstörungen, wie Verstopfung des von der Blase nach dem Hochbehälter geführten Eintauchrohres oder des über Dach verlängerten Abzugrohres durch Ammoncarbonat, oder wenn bei der Vorwärmung das Ventil des oben erwähnten Eintauchrohres nicht zeitig genug geöffnet wird. Dann kann unzersetztes Gasw. in gröfserer Menge überdestillieren und sehr lästiges Verunreinigen des Reinigungssystems verursachen. Diese störenden Zufälligkeiten lassen sich mit grofser Sicherheit durch Einschalten eines mit NaOH beschickten Wäschers zwischen die Kohlenreiniger und die Absorptionsgefäfse unschädlich machen, dessen Anwendung Vf. sehr empfiehlt. (J. f. Gasbel. **43**. 89—91. 3/2. [Jan.] Gasanstalt Magdeburg.) Woy.

Ed. Donath, *Chemische Bewertung des Mörtelsandes.* Um die verschiedenartigen Anschauungen über die zweckmäfsigste geognostisch-mineralogische Beschaffenheit u. chemische Zusammensetzung des zur Luftmörtelerzeugung verwendeten *Sandes* zu klären, hat Vf. seine Unters. unternommen. Es ergiebt sich danach folgendes: 1. Der verwendete Sand besteht fast nie aus reinem Quarzsand, sondern enthält fast immer Sand von einfachen u. zusammengesetzten Silikaten, bezw. deren Zersetzungsprodukte. 2. Reiner Quarzsand wird von Ätzkalk nicht angegriffen, wohl aber amorphe Kieselsäure u. gewisse natürliche Silikate — somit auch der solche enthaltende Sand. 3. Es ist deshalb zur Erzeugung eines festen Mörtels derjenige Sand der geeignetste, der nicht aus reinem Quarzsand besteht, sondern auch leichter zersetzliche, insbesondere zeolithische Silikate, bezw. lösliche Kieselsäure enthält, was auch durch die Erfahrung bestätigt wird. 4. Eine chemische Prüfung von Mörtelsand hat deshalb auf seine Angreifbarkeit durch Ätzkalk in der vom Vf. beschriebenen Weise durch Bestimmung der l. Kieselsäure im Sande u. in dem zu verwendenden Ätzkalk je vor u. längere Zeit nach der Mörtelbereitung Rücksicht zu nehmen, und gleichzeitig ist die Menge der silikatischen Bestandteile im Sande durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Salzsäure u. Sodalsg. nach Thonind.-Ztg. **97**. 800; C. **97**. II. 389. 433 zu ermitteln. (Thonind.-Ztg. Sep. v. Vf. Brünn, techn. Hochschule.) Ruff.

H. Wilfarth, *Wirkt eine Stickstoffdüngung der Samenrüben schädlich auf die Qualität der Nachkommen?* Über diese Frage sind seit Jahren die verschiedensten Ansichten zum Ausdruck gebracht. Vf. bespricht die Äufserungen einer Reihe von Autoren und beschreibt schliefslich einen von ihm selbst angestellten Versuch. Er kommt zu dem Resultat, dafs es sich nicht nachweisen läfst, dafs starke Stickstoffdüngung zu Samenrüben einen verschlechternden Einflufs auf die Nachkommen ausübt. Die theoretische Wahrscheinlichkeit, als auch die praktische Erfahrung der Züchter sprechen sich in demselben Sinne aus. Es liegt demnach gar kein Grund vor, von dem bisher geübten Verf., die Samenrüben reichlich mit N zu düngen, abzugehen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 58—65. Bernburg. Landwirtsch. Vers.-Stat.) Haefcke.

F. Verbiese, *Die Verwendung der Flufssäure bei der Zuckerfabrikation.* Vf. will zur Vermeidung der Zuckerverluste bei der Diffusion die Flufssäure in die Zuckerfabrikation einführen, um gleich dem Effront'schen Verfahren in der Rübenspiritusbrennerei eine wirksame Bekämpfung des Buttersäurefermentes zu erzielen.

Eine Inversion des Zuckers durch die S. ist nach Vf.'s Ansicht nicht zu befürchten. Auch die Ggw. der S. oder ihrer Salze in den Säften, Zuckern u. Melassen ist ausgeschlossen, da gleichzeitig mit dem Kalkzusatz, d. h. gleichzeitig mit dem Aufhören der Zers. des Zuckers durch Gärung die gesamte Flußsäure in Form des unl. Fluorcalciums vollkommen ausgefällt wird. Auch in den ausgelaugten Schnitzeln bleibt keine S. zurück. In zehn- bis zwanzigfacher Verdünnung wird die Flufssäure gleichzeitig mit den frischen Schnitzeln in die Diffuseure gebracht, ähnlich wie die schweflige S. in die Macerateure oder Diffuseure der Brennerei, zu welchem Zweck man im Mittelpunkt der Batterie auf einem Pfeiler ein bleiernes Gefäfs aufstellt, in welches man die für jeden Diffuseur bestimmte Menge verd. S. hineingiefst. Dieser Behälter ist mit dem oberen Teile des Diffuseurs durch ein mittels eines Metallhahnes abschliefsbares Bleirohr verbunden, und man reguliert den Auslauf der S. derartig, dafs sie gleichmäfsig im Diffuseur einfliefst. Vf. empfiehlt, Verss. darüber anzustellen, welche Menge S. noch eine Sterilisation der Säfte herbeizuführen im stande ist. Für diese Verss. wird ein Schema vorgeschlagen. (Bullet. de l'assoc. des Chimistes **1899**. 309; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 65—68. Lille.) Haefcke.

J. Weisberg, *Über eine neue Klärmethode der Zuckerprodukte bei der Analyse.* K. Koperski schlägt (Gazeta Cucrownicza **1898**. Nr. 34) vor, zuckerhaltige Fll. zum Zweck der Analyse mit Kaliumpermanganat in Verbindung mit Salzsäure zu entfärben. Bei der direkten Polarisation sollen 65,120 g (das fünffache deutsche Normalgewicht) der Substanz abgewogen und mit luftfreiem W. zu 250 ccm aufgefüllt werden. 50 ccm dieser Lsg. werden in einem 100 ccm-Kolben mit Salzsäure versetzt, u. zwar mit 2—10 ccm, je nach der Färbung des zu untersuchenden Objektes. Danach fügt man in kleinen Portionen so viel einer Lsg. von $KMnO_4$ hinzu, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Bildet sich ein Nd., oder bleibt die Lsg. gefärbt, so setzt man noch 0,5—1 ccm S. hinzu. Zugabe der Salzsäure u. des Permanganats soll unter Schütteln und Kühlen in k. W. erfolgen. Endlich wird auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert und polarisiert. Bei der Inversionspolarisation bringt man 50 ccm der obigen Lsg. in einen 100 ccm-Kolben, fügt 10 ccm Salzsäure hinzu und erhitzt unter beständigem Umschwenken auf dem Wasserbade fünf Minuten lang auf 69 bis 71° C. Dann kühlt man schnell ab, fügt Permanganatlösung bis zur völligen Entfärbung hinzu, füllt bis zur Marke auf und polarisiert bei 20° C. Vf. ist der Ansicht, dafs die Methode bei schnellem u. vorsichtigem Arbeiten wohl gute Resultate ergeben kann, dafs aber nur in Ausnahmefällen mit derselben gerechnet werden kann, zumal eine Berührung so stark saurer Fll. mit den Polarisationsröhren und Apparaten sicherlich bedenklich erscheinen mufs. Vf. glaubt, mit dem Bleiessig unter allen Umständen auskommen zu können. (Bullet. de l'assoc. des Chimistes **1899**. 308; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 69—70.) Haefcke.

Walther Lippert, *Über den Einflufs der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Öle.* Vf. hat unter Benutzung seines Tafelverf. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 513; C. **99**. II. 234) Trockenverss. mit Manganfirnissen angestellt, um den Einfluß wechselnder Luftfeuchtigkeit auf die Schnelligkeit des Trocknens und die Höhe der Gewichtszunahme zahlenmäfsig zu erweisen. Trotz der Schwierigkeit, ganz gleiche Versuchsbedingungen innehalten zu können, zeigen die Resultate der in ihrer Anordnung genau mitgeteilten Verss., dafs in einem absolut trockenen Raume manganreiche, selbst alte Firnisse schnell an- u. austrocknen, und zwar desto schneller, je höher der Mn-Gehalt ist, dagegen in einem feuchten Raume das Trocknen desto schneller erfolgt, je Mn-ärmer ein Firnis ist. Auch aus diesem Grunde ist ein Überladen mit Sikkativ zwecklos. Als Mn-arm bezeichnet Vf. einen Firnis mit weniger als 0,05% Mn, während ein Firnis mit 0,2%, wie ihn die Handelsfirnisse meist

zeigen, als Mn-reich gelten mufs. Die Form, in welcher das Mn dem Firnis einverleibt worden war, erwies sich als gleichgültig. Verhältnismäfsig Mn-arme Firnisse nehmen an feuchter Luft schliefslich ein höheres Gewicht an, als Mn-reichere. (Z. f. angew. Ch. **1900.** 133—38. 6/2. [Jan.] Lab. der Lackfabrik F. A. Lippert, Halle a. S.) Woy.

G. Bornemann, *Die Entwickelung der Fettindustrie im neunzehnten Jahrhundert.* Vf. giebt zunächst einen Überblick über die wissenschaftlichen Arbeiten des XIX. Jahrhunderts auf dem Gebiete der Fettchemie, durch die erst die Natur der Öle, Thrane und Wachsarten aufgeklärt wurde. Die technische Gewinnung der Fette erfuhr im XIX. Jahrhundert bedeutende Vervollkommnungen u. Verbesserungen, insbesondere durch das neu erfundene Verf. der Fettextraktion, das, trotz seiner Feuergefährlichkeit, dem älteren Prefsverf. überlegen ist, weil es bei geringeren Anlage- und Betriebskosten ein weit reineres Öl, resp. Fett liefert. Allerdings für Gewinnung von Speiseöl wird wohl die kalte Pressung bevorzugt werden müssen. — Bezüglich der Reinigung u. Bleichung der Fette weist Vf. besonders auf den von Ekenberg erfundenen Zentrifugalemulsor hin, der eine bedeutende Zukunft haben dürfte. (Forts. folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **7.** 21—26. Febr.) Roth.

Carlo Besana, *Die Fabrikation des Caseïns zum technischen Gebrauch.* Angesichts der hervorragenden Klebekraft alkal. Caseïnlsgg. empfiehlt Vf. auch für Italien, die Magermilch auf Caseïn zu verarbeiten. Zu diesem Zweck wird die zentrifugierte Milch auf etwa 55° erhitzt, mit 3‰ gewöhnlicher HCl versetzt, die mit der wenigstens fünffachen Menge W. verd. ist; das abgeschiedene Caseïn wird abkühlen gelassen u. nach dem Waschen mit W. ausgeprefst u. zerkleinert. Das so bereitete Caseïn enthält etwa 60% W., doch erklärt es Vf. für völlig unzweckmäfsig, dieses „wasserhaltige Caseïn" in andere Handelsformen, wie „trockenes Caseïn" oder „lösliches Caseïn", überzuführen, wenn natürlich auch deren Bereitung weiter keine Schwierigkeiten bietet. Magermilch lieferte etwa 8,5% wasserhaltiges, 3,5% trockenes Caseïn. — Von der Klebekraft des Caseïns kann man sich leicht überzeugen, wenn man aus Milch durch SS. gefälltes Caseïn nach dem Filtrieren, Waschen, Zerkleinern, Trocknen mit NH_3 oder Soda, Borax etc. löst und diese Lsgg. zum Kitten benutzt. (Staz. sperim. agrar. ital. **32.** 628—33. 23/1.) Roth.

J. W. Hinchley, *Farbenphotographie.* Nach einem geschichtlichen Überblick über die Entw. der Farbenphotographie bespricht Vf. eingehend den *Joly-Prozefs* mit besonderer Berücksichtigung der Herstellung der dazu nötigen *Dreifarbengitter*; dieselben werden durch dreifarbige Liniierung einer mit Gelatine überzogenen Glasplatte mittels Schreibfedern hergestellt. Dabei sind folgende Punkte sorgfältig zu berücksichtigen: 1. Der Feuchtigkeits- und Temperaturzustand der Luft; 2. die Form der Federn u. deren Druck auf die Gelatine; 3. die Viskosität der Tinte; 4. der Mafsstab der Liniierung; 5. die richtige Stellung der Federn u. 6. absolute Gleichmäfsigkeit aller Bedingungen während der Liniierung. Die kleinste Änderung in den genannten Bedingungen zieht auch Farbenänderung nach sich. (J. Soc. Chem. Ind. **19.** 5—8. 31/1. [8/1.] London.) Ruff.

Robert C. Schüpphaus, *Sensibilisierung von Papier etc. Ein neues Verfahren.* Das Verf. ist die Erfindung von Joh. Meyer, Brooklyn, und gründet sich auf den Gebrauch eines Silberphosphats zusammen mit einer organischen S. zum Überziehen der betr. Oberflächen. Die geeignetste Emulsion erzielt man, wie folgt: 4 g Silbernitrat (in W. gel.) werden mit 4,7 g Natriumphosphat gel. in $1^1/_2$ l W. gefällt, und nach sorgfältigem Auswaschen wird die Lsg. bis auf 32 ccm dekantiert. Unter gutem Rühren setzt man eine Lsg. von 18—20 g Weins. in 32 ccm W. zu u. erhält so eine

weißliche Gallerte, die auf 38° erwärmt zum Bedecken der verschiedensten ev. vorher mit Gelatine oder ähnl. behandelten Oberflächen dienen kann. Die Vorzüge der so hergestellten sensibeln Oberflächen sind unbegrenzte Haltbarkeit, große Empfindlichkeit u. die Möglichkeit, sie in der üblichen Weise — ev. selbst erst nach Monaten — abzutönen u. zu fixieren. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 16—17. 31/1. [22/12. 1899.] New-York.) RUFF.

N. J. Lane, *Passender Laboratoriumsapparat zur Gaserzeugung*. Im wesentlichen der bei FRESENIUS (qual. Analyse 1895, 62) beschriebene Apparat mit der Änderung, daſs die Kugel mit Material direkt auf den Hals des Aspirators aufgesetzt wird. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 14. 31/1. [22/12. 1899.] New-York.) RUFF.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Metalloide. **Antoine François Izidore** und **Marius Biscons**, Toulouse, Frankreich, *Einrichtung zur Wiedergewinnung der salpetersauren Gase bei der Schwefelsäurefabrikation*. Die Einrichtung bezweckt die vollständige Wiedergewinnung der salpetersauren Gase beim Austritt aus den Bleikammern oder dem Gay-Lussacturm. Alle diese Stickstoffverbb. (Gase) sind für die Absorption durch Schwefels. brauchbar, ausgenommen das Stickstoffoxyd, welches durch den Schornstein entweicht. Wollte man dasselbe oxydieren und es gleichfalls nutzbar machen durch Einführung von Luft in den Turm, so würden die Schwefelsäureverluste durch Mitreiſsen in die freie Luft fast noch gröſser sein als die Ersparnis. Nach vorliegender Erfindung läſst man daher der in einem Zickzackkanal herabflieſsenden Schwefels. die salpetersauren Gase in Mischung mit Luft entgegenströmen, wodurch die abgemagerten Stickstoffverbb. höher oxydiert und von der Schwefels. vollständig absorbiert werden, so daſs erschöpfte Gase oben und Nitrose unten den App. verlassen. (Patentbl. **21**. 4. DRP. 106022. 21/10. 98.)

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, *Verfahren zur Darstellung hochprozentiger Salpetersäure*. Die Erfindung betrifft die Darst. hochprozentiger Salpeters. ohne Verwendung hochkonz. 66grädiger Schwefels. zur Zers. der (Alkali-) Nitrate. Dies erfolgt in der Weise, daſs die nach beendigter Salpetersäuredestillation von einer vorhergehenden Operation im Kessel verbleibende h. Bisulfatschmelze mit wss. Schwefels. (gewöhnlich 60° B.) in bestimmtem Verhältnis gemischt und durch weiteres Erhitzen in Polysulfat (zweckmäſsig von der Zusammensetzung $NaH_3(SO_4)_2$) übergeführt wird, welches dann seinerseits durch Einführen der entsprechenden Menge Salpeters wieder in Bisulfat verwandelt wird, wobei gleichmäſsig höchstkonz. Salpeters. abdestilliert. Nach beendigter Salpetersäuredestillation nnd Ausschaltung der Salpetersäurekondensationsvorlagen erfolgt Wiederbildung von Polysulfat durch Einführen von Schwefels. in die rückständige h. Bisulfatschmelze und so fort in ständigem Kreislauf. Das nach Maſsgabe des zersetzten Salpeters erhaltene überschüssige Bisulfat wird entweder als solches abgezogen oder nach der Überführung in wasserfreies Polysulfat zu anderweitigen Fabrikationen als vorteilhafter Ersatz für hochkonz. 66grädige Schwefels. verwendet. Ein Vorteil des Verf. besteht darin, daſs der Destillierkessel in ununterbrochenem Betrieb auf fast gleichmäſsiger Temperatur von ca. 220—260° bleibt, und daher ein Zeitverlust und häufiges Springen des Kessels durch ständig sich wiederholendes Anfeuern, Erhitzen auf höchste Temperatur und Wiedererkaltenlassen des Destillierapparates vermieden ist. Ferner erfolgt die Destillation der Salpeters. in gleichmäſsiger Entw. in dem Maſse, wie der Salpeter auf mechanische Weise in das h. Polysulfat eingeführt wird. Dadurch, daſs die Wärme der bei jeder Operation resultierenden Reaktionsmasse für den darauf folgenden Prozeſs ausgenutzt wird, erzielt man bei geringerem Kohlenverbrauch eine wesentlich erhöhte (ca. doppelte) Produktionsleistung, weil die beiden Operationen (Polysulfatbildung und Salpetersäure-

destillation) nicht mehr Zeit beanspruchen, als die eigentliche Salpetersäuredestillation nach der bisherigen Methode, so daſs die Zeit des Kesselfüllens und Abkühlens erspart wird. (Patentbl. **21.** 75. DRP. 106962. 8/3. 98.)

Halogene. **Richard Cellarius**, Sergiefski Possad, Gouvernement Moskau, Ruſsland, und **Carl Lehmann**, Muskau, Oberlausitz, *Vorrichtung zur Absorption von Gasen, vorzugsweise von Salzsäuregas, durch Flüssigkeiten.* Der Boden des flachen, geschlossenen Absorptionsgefäſses ist nach innen gewölbt und auſserdem gewellt. Die Einfluſs- und Ausfluſsöffnung für die Absorptionsflüssigkeit sind im untersten Teil der Vorrichtung dicht über dem Boden angeordnet und liegen sich diagonal gegenüber. Auf diese Weise wird die Flüssigkeit gezwungen, den gröſsten Weg zu machen, indem sie einmal die ganze Länge des App. und zum anderen die Breite desselben durchläuft, und auf diesem Wege findet sie in dem gewellten, gewölbten Boden und auch den übrigen Wandungen, welche mit der Luft in Berührung stehen, eine sehr groſse Kühlfläche. (Patentbl. **21.** 28. DRP. 106023. 28/1. 99.)

Chenal, Ferron, Douilhet & Cie., Paris, *Verfahren zur Nutzbarmachung der beim Erhitzen von Chlorcalcium mit natürlichen komplexen, alkalihaltigen Silikaten behufs Gewinnung von Chlor oder Salzsäure sich ergebenden Rückstände.* Wenn man auf eine auf Rotglut erhitzte Mischung von Calciumchlorid und einem Silikat einen Luft- oder Dampfstrom einwirken läſst, so erhält man Chlor oder Salzs., welche auf bekannte Weise gewonnen werden können, und es bleibt in dem Ofen oder der Retorte ein Rückstand, dessen Zus. von der des vorher angewendeten Silikates notwendigerweise abhängt. Im Falle man zur Herstellung von Chlor und Salzs. zu diesem Verf. die natürlichen komplexen Silikate anwendet, wie z. B. die Feldspate, die Thone, den Lepidolit, Petalit, überhaupt alle die Silikate, welche die Alkalimetalle Kalium, Natrium, Lithium, Rubidium, Cäsium enthalten, so enthält der Retortenrückstand neben dem von der Zersetzung des Calciumchlorids herrührenden Kalk noch Kiesels. und Thonerde aus dem natürlichen Silikat, welche an den Kalk gebunden sind, ferner das überschüssige Calciumchlorid und schlieſslich die anderen durch die Einw. von Chlor oder Calciumchlorid auf die Alkalien und sonstigen Basen der Silikate entstandenen Chloride. Diese Rückstände werden zunächst zwecks Entfernung der Chloride (hauptsächlich Alkalichloride) ausgelaugt, sodann mit Salzs. behandelt und bei 120—130° getrocknet, wodurch neben unl. Kiesels. Aluminiumchlorid und Calciumchlorid entstehen, die mit Salzs. und W. aufgenommen werden. Beim Eindampfen der so erhaltenen Lsg. von Aluminium- und Calciumchlorid zur Trockene und Erhitzen des Rückstandes auf 300° in einem Luftstrom entsteht unter Entw. von Chlor Thonerde, während das Calciumchlorid unverändert bleibt und daher von der Thonerde getrennt werden kann. (Patentbl. **21.** 57. DRP. 106716. 12/10. 98.)

Alkalien. **L. J. Dorenfeldt**, Rheindürkheim, *Verfahren zur Verbrennung von Zellstoffablaugen.* Die Laugen werden in eingedicktem Zustande in einen rotierenden Ofen, und zwar in gleicher Richtung mit dem zur Inbetriebsetzung oder Betriebserhaltung des Ofens bestimmten Heizmittel, bezw. der erforderlichen Verbrennungsluft, eingeführt und so zur Verbrennung gebracht. Hierdurch soll im Gegensatz zu einem Verf., bei welchem die Ablauge im Gegenstrom zu den Verbrennungsgasen und der Verbrennungsluft sich befindet, eine rationelle und geruchlose Verbrennung der Laugen unter Gewinnung ihrer Salze in reinem geschmolzenen Zustande bewirkt und damit eine kontinuierliche Arbeit und rationelle Verwertung der Laugen ermöglicht werden. (Patentbl. **21.** 4. DRP. 106021. 6/4. 98.)

Dünger. **Salzbergwerk Neu-Staſsfurt**, Neu-Staſsfurt, *Verfahren zur Aufschlieſsung der Ackererde mittels Schwefelalkalien.* Das Verf. besteht darin, daſs man der Ackerde Natrium- und Kaliumsulfide zuführt, um neben der Alkalidüngung die Pflanzennährstoffe der Ackererde aufzuschlieſsen, zu neutralisieren und zu konservieren. Die Schwefelalkalien üben ihre aufschlieſsende Kraft an den durch kohlensäurehaltiges W. unzersetzt gebliebenen Silikaten; sie neutralisieren ferner die Humussäure, wobei wasserlösliche humussaure Alkalien entstehen; ihre konservierende Wirkung endlich besteht darin, daſs sie die zu rasche Oxydation der mit dem Dünger auf den Acker gebrachten Ammoniaksalze verhindern und dadurch deren Denitri-

fikation hinausschieben. Sodarückstand, Schwefelcalcium und Schwefelammonium sind infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit, bezw. ihrer geringeren Ätzwirkung für den beabsichtigten Zweck nicht geeignet. (Patentbl. **21.** 19. DRP. 106051. 28/9. 98.)

Glas und Thonwaren. **Sächsische Glaswerke A.-G. vorm. Grützner & Winter,** Deuben b. Dresden, *Asbestglas nebst Herstellungsverfahren.* Das Asbestglas besteht aus Glas und einer mit ihm verschmolzenen Einlage oder Umkleidung aus Asbestgeflecht. Die Herstellung ist im wesentlichen die gleiche wie die des Drahtglases, jedoch ist es bei der Herstellung von Asbesthohlglas unter Umständen notwendig, das Asbestgeflecht auf steife Tragkörper oder Gerippe aus Papier oder sonstigem verbrennlichen Stoff zu befestigen, um ihm den erforderlichen Halt zu geben. (Patentbl. **21.** 63. DRP. 106078. 1/2. 98.)

Paul Theodor Sievert, Dresden, *Vorrichtung zur Herstellung von Glastafeln durch Walzen oder Pressen.* Zur Ausführung des Verfahrens nach Patent 100557 werden hohle, aus Eisen bestehende Walzen benutzt, die auf ihrer durchbrochenen, mit dem Hohlraum in Verb. stehenden Oberfläche mit einem Faserstoffgewebe versehen sind. Dieses wird während des Walzvorganges durch in das Innere der Walze eingeführtes W. nafs gehalten. Mehrere dieser Walzen können in einem Rahmen vereinigt sein, wobei zwecks allmählichen Auswalzens der Glasmasse den vorderen Walzen zweckmäfsig ein kleinerer Durchmesser als den hinteren gegeben wird. (Patentbl. **21.** 63. DRP. 106084. 25/11. 98.; Zus.-Pat. zu 100557. 17/12. 97.; vgl. C. **99.** I. 573.)

Paul Wernicke, Eilenburg, *Verfahren und Einrichtung zur Einfüllung des Materials in Prefsformen.* (Patentbl. **21.** 52. DRP. 106098. 4/5. 98.)

Robert Engel und **Karl Lorscheidt,** Berlin, *Verfahren zur Herstellung von steinartiger Masse aus Sägemehl und Gips oder Cement.* Die neue steinartige M., welche sich als Baumaterial, für Pflastersteine, zur Herstellung von Gefäfsen etc. vorzüglich eignet, besteht im wesentlichen aus Sägemehl und Gips oder Cement mit oder ohne Anwendung weiterer Zusätze, wie Teer, Goudron, Sand etc. Das Sägemehl wird vor dem Vermischen mit dem Gips oder Cement längere Zeit in Wasserglas, zweckmäfsig unter Zusatz von Asbestpulver, gekocht, wodurch eine vorzüglich brauchbare, unhygroskopische u. feuersichere Masse von grofser Festigkeit gewonnen wird (Patentbl. **21.** 25. DRP. 106099. 18/10. 98.)

Ungarische Kalksandstein-Industrie Pohl & Comp., Budapest, *Transportable Dampfglocken oder Druckbehälter für die Kunststeinfabrikation.* An Stelle der stabilen Dampfkammern oder Druckkessel zum Härten von Kalksandsteinen u. dgl. kommen zur Verbesserung des Betriebes transportable Dampfglocken oder Druckbehälter zur Anwendung, welche mit Hilfe eines Kranes über die aufgeschichteten Steingruppen gebracht und heruntergelassen werden. Sobald die Glocke am Boden aufsitzt, wird ein innerhalb der Glocke befindlicher Heizkörper in Thätigkeit gesetzt. (Patentbl. **21.** 25. DRP. 106101. 18/2. 99.)

Willy Möbius, Hannover, *Selbstthätige Abschneidevorrichtung für Strangpressen.* (Patentbl. **21.** 52. DRP. 106286. 29/3. 98.)

F. C. Reincke & Co., Stettin, *Mit Rüttelwerk und Luftpumpe versehene Vorrichtung zur Herstellung porenfreier Kunststeine.* (Patentbl. **21.** 97. DRP. 106289. 22/1. 99.)

Julius Hentschel, Burau, Kreis Sagan, *Aufbereitungsmaschine für Thon u. dgl., bestehend aus Steinscheider und Thonknetern.* (Patentbl. **21.** 97. DRP. 106291. 24/2. 99.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **Moritz Klein,** Krompach, Ungarn, *Vorrichtung zum Feststampfen der zu verkokenden Kohle.* (Patentbl. **21.** 3. DRP. 106019. 13/11. 98; Zus.-Pat. zu 99492. 4/4. 97.; vgl. C. **99.** I. 395.)

Paul Lopatin, Johann Lopatin und **Wladislaus Galecki,** Warschau, *Verfahren der Gewinnung und Verarbeitung von Torf.* Die Torfgrube wird durch ein versetzbares Wehr abgeschlossen, so dafs der durch senkrechte Schnitte zerlegte Torf

in der Grube selbst durch eine Mischvorrichtung gleichmäſsig durchgearbeitet werden kann. Der so gewonnene Torfbrei wird durch ein Schöpfwerk aus der Grube gehoben und in Fässer übergefüllt, in welchen er zur weiteren Verarbeitung nach der Fabrik gebracht wird. (Patentbl. **21.** 56. DRP. 106020. 16/4. 99.)

E. Pilous und **G. Ottermann & Co.**, Wien, *Apparat zur Erzeugung von Gas aus Müll, Kehricht u. dgl.* (Patentbl. **21.** 79. DRP. 106263. 21/5. 98.)

J. C. Alb. Lüllemann und **J. Matthew**, Hamburg, *Doppelt wirkender Gasometer.* (Patentbl. **21.** 36. DRP. 106265. 24/7. 98.)

Wilhelm Boehm, Berlin, *Selbstzündender Glühkörper.* Der Glühkörper für Gas-, Spiritus- und andere Flammen wird dadurch selbstzündend gemacht, daſs eine Stelle des Körpers selbst mit einer gedrängten Anhäufung des Mohrs eines Platinmetalls versehen wird, was durch Auftragen des Mohrs mit einem Pinsel oder durch Imprägnieren mit der betreffenden Metalllösung geschehen kann. Die geeignetste Stelle ist der Kopfteil des Glühkörpers. (Patentbl. **21.** 80. DRP. 106846. 24/5. 96.)

C. R. Gillet und **E. W. Gillet**, Chicago, *Acetylenentwickler mit durch den Gasdruck geregeltem Wasserzufluſs.* (Patentbl. **21.** 12. DRP. 104628. 17/8. 98.)

Max Graetz, Berlin, *Acetylenlampe mit Tropfvorrichtung.* (Patentbl. **21.** 12. DRP. 105363. 9/7. 98.)

Hans Berger, Berlin, *Vorrichtung zur Regelung des Wasserzuflusses bei Acetylenentwicklern.* (Patentbl. **21.** 13. DRP. 105957. 28/6. 98.)

J. Korndorfer, Hamburg-Altstadt, *Acetylenentwickler mit Abmessung von Wasser- und Karbidmengen.* (Patentbl. **21.** 35. DRP. 105918. 3/5. 98.)

Gustave Trouvé, Paris, *Acetylenentwickler mit Bethätigung des Gasauslaſshahnes durch eine an der Sammelglocke befestigte ausziehbare Stange.* (Patentbl. **21.** 35. DRP. 106073. 27/5. 97.)

J. C. Alb. Lüllemann und **J. Matthew**, Hamburg, *Sicherheitsverriegelung für Acetylenentwickler.* (Patentbl. **21.** 35. DRP. 106074. 2/3. 98.)

Karl Wolters und **Gustav Wolters**, Senden i. W., *Acetylenentwickler mit Karbideinlaſsventil und hebbarem Karbidbehälter.* (Patentbl. **21.** 13. DRP. 106075. 5/4. 98.)

Marie Louis Jules Roger Labbé de Montais, Château de Beauvoir b. Cloyes, *Zwangläufige Absperrvorrichtung für Acetylenentwickler.* (Patentbl. **21.** 62. DRP. 106076. 23/4. 98.)

Herm. Schmalhausen, Duisburg, *Carbidzuführungsvorrichtung.* (Patentbl. **21.** 13. DRP. 106077. 21/6. 98.)

Ernst Friebel und **Robert Näke**, Lockwitz b. Dresden, *Vorrichtung zur Beobachtung des Carbitverbrauchs bei Acetylenentwicklern.* Innerhalb des Carbidbehälters ist eine durchlöcherte Platte auf dem Carbid ruhend angeordnet, welche eine gasdicht in der Behälterdecke geführte Stange trägt, deren oberes, als Zahnstange ausgebildetes Ende in ein Zählwerk eingreift. (Patentbl. **21.** 62. DRP. 106553. 23/11. 98.)

Max Strakosch und **Franz Schmid**, Wien, *Acetylenentwickler mit Lochungsvorrichtung für die Carbidpatronen.* (Patentbl. **21.** 80. DRP. 106555. 12/1. 99.; Zus.-Pat. zu 104790. 26/4. 98.)

Gespinnstfasern. **E. Krusche**, Pabianice bei Lodz, *Verfahren zur Herstellung eines filzartigen Stoffes aus Cellulose.* Eine dünne Celluloseschicht, Baumwolle, Jutefaser, Watte etc., wird auf einer Kupferplatte ausgebreitet und mit einer Kupferoxydammoniaklsg. begossen. Hierdurch löst sich die Cellulose teilweise auf. Durch Begieſsen mit Kali- oder Natronlauge wird die gel. Cellulose als gallertartige M. ausgefällt, welche die noch vorhandenen Fasern bei Anwendung von Druck zu einem gleichmäſsigen Stoff zusammenklebt. Der so erhaltene Stoff wird in einer Schwefelsäurelsg. gewaschen und giebt dann je nach der Färbung der benutzten Faser einen weiſsen (Baumwolle), gelben (Jute) oder andersfarbigen Stoff. Benutzt

man an Stelle der Natronlauge eine Schwefelsäurelsg. in der entsprechenden Menge und Konzentration als Fällungsmittel, so erhält man ein weicheres, weniger widerstandsfähiges Produkt. (Patentbl. **21.** 14. DRP. 106043. 3/9. 98.)

R. J. Eke, Pentonville, Grafsch. London, England, *Maschine zur Abscheidung der Fasern von Pflanzenstengeln.* Die Stengel werden vor dem Brechen und Ausschlagen der Holzteile durch ein oder mehrere Walzenpaare geführt, welche mit senkrecht zu ihren Axen gerichteten Rillen versehen sind, in welche die Rippen der zugehörigen Walze eingreifen, um die Rinde der Stengel in der Längsrichtung zu spalten. (Patentbl. **21.** 62. DRP. 106359. 29/12. 97.)

Alfred Marie Paul Bouilliant, Paris, *Verfahren, pflanzliche Fasern zu degummieren und ihnen ein glänzendes, seidenartiges Aussehen zu geben.* Die pflanzlichen Fasern (Ramie) werden zuerst mit einer gesättigten Lösung von Chlornatrium auf 105—110° erwärmt. Durch die Erwärmung werden Gummi, Harze etc. halbflüssig und in diesem Zustande infolge der Osmose durch die Chlornatriumlsg. ersetzt. Alle in den Fasern enthaltenden Stoffe steigen an die Oberfläche, von wo sie abgezogen werden. Nach vollendeter Behandlung werden die Ramiefasern mit kaltem W. gewaschen, um den gröfsten Teil des Salzes zu entfernen, dann in ein 10%iges Seifenbad gebracht und während 2 Stunden aufgekocht. Die Fasern werden wieder mit kaltem W. gewaschen und darauf während einiger Minuten in eine Säurelsg., z. B. in eine Schwefelsäurelsg. von 1 : 1000, getaucht. Hierdurch wird die Seife, die sich in den Faserzellen befindet, zers., und letztere werden mit einer Fetts. ausgefüllt, die die Faser beim Bleichprozefs schützt und ihr ein glänzendes, seidenartiges Ansehen verleiht. Die aus dem Säurebad gewonnene Faser wird auf bekannte Weise getrocknet und gebleicht, z. B. durch Kaltbeizen in unterchlorigsaurem Natrium, welches die Fasern nicht angreifen kann. (Patentbl. **21.** 37. DRP. 106824. 6/10. 98.)

Papier. **Hermann Gmeiner-Benndorf**, Dresden, *Verfahren und Vorrichtung zum Leimen und Färben von Pappen und Kartons.* Die Pappen etc. werden einzeln in Rahmen eingespannt und in diesem Zustand in eine Leim-, bezw. Farbflüssigkeit eingetaucht und gegebenenfalls darin bewegt. (Patentbl. **22.** 69. DRP. 105490. 15/10. 98.)

Adolf v. Feszty, Esterháza, Ungarn, *Verfahren zur Herstellung von Papiermasse aus dem Wurzelfilz des Schilfrohres.* Der gewaschene Wurzelfilz des Schilfrohres (Phragmites communis) wird mit einer schwachen Lsg. von Kalkhydrat oder Ätzalkali oder Alkalicarbonat bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck (2—6 Atmosphären) gekocht. Die so erhaltene M. wird dann gewaschen und schliefslich event. gebleicht. (Patentbl. **21.** 69. DRP. 106468. 16/8. 98.)

Leder. **Albert Gabriel Jean Louis Durand**, Vendôme, Loir-et-Cher, Frankreich, *Gerbverfahren für poröse Häute, insbesondere für Hasenfelle.* Um die Porosität der Hasenhäute aufzuheben und letztere zur Verwendung für industrielle Zwecke geeignet zu machen, werden die Häute nach den üblichen Vorbehandlungen einer Angerbung mit Öl unter gleichzeitiger Walkung, aber unter Ausschlufs einer Gärung, unterworfen. Alsdann werden die Häute mit einer Nahrung, in welcher Leim nicht fehlen darf, behandelt, worauf die Häute, falls sie geschmeidig sein sollen, einer zweiten Behandlung mit Öl und einer zweiten Walkung unterworfen werden. Die die Poren der Hasenhäute schliefsende Nahrung besteht aus einer Lsg. von Alaun, Kochsalz und Lederleim, welche mit Weizenmehl und Eigelb gemischt ist. (Patentbl. **21.** 14. DRP. 106041. 26/7. 98.)

Fr. Kornacher und **Rosa Brumm**, geb. **Bluhm**, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Gerben und Zurichten von Schafleder.* Um Schafleder mit einem besonders schönen und haltbaren Narben zu versehen, wird die nur oberflächlich durchgegerbte Haut in nassem, bezw. halbtrockenem Zustande in bekannter Weise zugerichtet und mit dem Narbendessin versehen; sodann erfolgt die Fertiggerbung nach irgend einem bekannten Verfahren, worauf das Leder ein zweites Mal zugerichtet wird. (Patentbl. **21.** 14. DRP. 106042. 28/10. 98.)

C. Dreher, Freiburg i. B., *Verfahren zur Erzeugung echter gelber bis brauner Färbungen auf Leder mittels Titansalzen.* Durch Behandlung von lohgarem, mithin viel Tannin enthaltendem Leder mit Titansalzen, z. B. Titanammoniumoxalat oder Titankaliumfluorid, erhält man sehr schöne und sehr echte ledergelbe Töne, welche durch chromsaure Salze oder Kupfersalze abgetönt werden können. Die Färbungen widerstehen nicht nur allen Witterungseinflüssen, Strafsenstaub und Schweifs, sondern sind auch reibecht und können ohne Schaden mit Seifen- oder Sodalsg. abgewaschen oder abgebürstet werden, was bei den wie bisher mittels künstlicher Farbstoffe, besonders basischer Anilinfarbstoffe, wie Chrysoidin, Bismarckbraun, Vesuvin und Phosphin, hergestellten Lederfärbungen für Schuhwerk nicht möglich war. (Patentbl. **21.** 28. DRP. 106490. 8/9. 98.)

Ury v. Günzburg, Vitry a. Seine, *Verfahren zum Gerben mittels Aluminiumsulfits.* Die Häute werden in ein Aluminiumsulfitbad gebracht, das Bad wird zum Freimachen der schwefligen S. angesäuert, welche in die Poren der Haut eindringt und den Zusammenhang der Fasern lockert. Die so vorbehandelte Haut wird alsdann in ein Ammoniakbad gebracht, wodurch die S. neutralisiert und aus der von der Haut aufgenommenen Aluminiumsalzlsg., Aluminiumhydroxyd auf der Hautfaser niedergeschlagen wird. (Patentbl. **21.** 14. DRP. 106235. 11/3. 98.)

Massen, künstliche. **The Fibrous Materials Syndicate Ltd.**, London, *Verfahren zur Verwertung des Abfalls des Kokosschalenbastes.* Der bei der Verarbeitung des Kokosschalenbastes erhaltene Abfall wird mit Papierstoff im Verhältnis 3 zu 10 bis 9 zu 10 zu einem Brei angerührt, welcher in einem Holländer verfeinert und dann nach der Art der Verwendung zu Bögen, Platten, Stäben u. dgl. geformt wird. (Patentbl. **21.** 17. DRP. 106120. 14/9. 98.)

Charles Dye, Paris, *Vorrichtung zur Herstellung von Gelatinefäden oder -röhren.* (Patentbl. **21.** 64. DRP. 106293. 26/10. 98.)

Bertram George Work, Akron, Ohio, V. St. A., *Maschine zur Herstellung von Kautschukschläuchen aus Kautschukstreifen.* (Patentbl. **21.** 64. DRP. 106360. 8/12. 97.)

Charles Répin, Paris, *Verfahren zur Behandlung von Kautschuk, Guttapercha und anderen natürlichen elastischen Gummiarten.* Zur Herstellung von Kautschukersatzmitteln wird Kautschuk od. dgl. mit Tungöl (Holzöl), welches durch Erwärmen zum Erstarren gebracht ist, vermischt. Um elastischere Produkte zu erhalten, kann das Tungöl vor dem Vermischen mit Kautschuk mit Blei- oder Mangansalzen erhitzt werden. (Patentbl. **21.** 64. DRP. 106727. 27/5. 98.)

Rheinische Gummi- und Celluloidfabrik, Neckarau b. Mannheim, *Verfahren zur Erzeugung einer tula-ähnlichen Musterung auf einfarbigen Celluloidfolien.* Zur Erzeugung einer tula-ähnlichen Musterung auf einfarbigen Celluloidfolien wird ein Muster mit Blatt- oder Streumetall in die Folie eingeprägt und die letztere nach Entfernung des überschüssigen Metalles, mit der geprägten Seite auf einer polierten Platte liegend, einer Pressung unter Hitze unterworfen, wodurch die gemusterte Seite eine glänzend glatte, ebene Oberfläche erhält. (Patentbl. **21.** 82. DRP. 106864. 6/7. 98.)

Axel Krefting, Christiania, *Verfahren zur Herstellung von Platten und Gegenständen aus Tang.* Zur Herstellung von plastischen Massen werden die löslichen tangsauren Salze entweder für sich oder in Mischung mit pflanzlichen oder mineralischen Stoffen in Formen gebracht und nach dem Trocknen mit SS. oder Lsgg. von Metallsalzen behandelt, um die M. w.unl. zu machen. Um die Gegenstände biegsam und elastisch zu machen, wird der Lsg. der tangsauren Salze Glycerin oder Zucker zugesetzt. Die M. kann auch mit trocknenden Ölen, Metallseifen oder harzartigen Stoffen gemischt werden. Die Trocknung der M. geschieht auf endlosen Platten, welche entgegen der trocknenden Luft durch eine Kammer geführt werden, wobei die Lsg. der tangsauren Salze an der einen Seite der Kammer auf die Platten gebracht wird, während die getrockneten Platten auf der anderen Seite aufgerollt werden. (Patentbl. **21.** 82. DRP. 106965. 14/4. 99.)

Schlufs der Redaktion: den 26. Febr. 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 12. 21. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Arthur Smithells, H. M. Dawson und **H. A. Wilson**, *Über die elektrische Leitfähigkeit von heifsen Salzdämpfen.* Die Messungen erfolgten durch zwei konzentrische Cylinder aus Platiniridium, die sich in dem nach der Methode von Smithells und Ingle (J. Chem. Soc. London **61**. 204; C. **92**. I. 729) hergestellten Raum zwischen den beiden Kegeln der Flamme befanden. Die Salze wurden durch einen Verstäuber in Form verdünnter wss. Lsgg. in die Flamme eingeführt. War die Konzentration der angewandten Lsg. klein, etwa 0,01 Normal und noch weniger, so ergab sich eine Bestätigung der Beobachtung von Arrhenius, dafs die Leitfähigkeit aller Salze desselben Metalls bei derselben Verdünnung etwa dieselbe ist. Bei höheren Konzentrationen besitzen die Sauerstoffsalze eine höhere Leitfähigkeit, und die Unterschiede zwischen den einzelnen Salzen desselben Metalls sind um so gröfser, je höher die Konzentration ist. Bei Chlorkalium u. Bromkalium ist die Leitfähigkeit der Quadratwurzel der Konzentration annähernd proportional. Die „molekulare Leitfähigkeit“ — bezogen auf die Konzentration der angewandten Lsg., nicht die des Salzes in der Flamme — nimmt mit zunehmender Verdünnung zu. Die Oxysalze desselben Metalls haben in verschiedenen Salzen bei gleicher Verdünnung die gleiche Leitfähigkeit. Bei einer Erhöhung der Flammentemperatur um etwa 140° steigt die Leitfähigkeit von 130 auf 225.

Das Ohm'sche Gesetz gilt nur bei geringen Spannungen für die Leitfähigkeit der Flammgase, u. nur für solche gelten die obigen Verallgemeinerungen. Es läfst sich die Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung durch ein ähnliches Gesetz ausdrücken wie bei Gasen, die der Wirkung von Röntgenstrahlen ausgesetzt sind. Es konvergieren die Stromstärken i gegen einen Maximalwert I, und es ist $I - i = k \cdot i^2 / E^2$, wo k eine Konstante und E die Spannung ist. Die Prodd. Ik sind nur für verdünnte Lsgg. bei verschiedenen Salzen gleich grofs. — Durch die Verstäubung von Salzsäure, Schwefelsäure oder Chlorammonium wird die Leitfähigkeit der Flammen nicht mehr geändert als durch reines W. Flammen mit Chlorlithium können durch Einführung von Chloroformdampf in die Flamme, wahrscheinlich infolge der B. von Salzsäure, entfärbt werden. Die Entfärbung ist aber nicht von einer Änderung der Leitfähigkeit begleitet. Wurde statt einer Leuchtgasflamme eine Cyangasflamme benutzt, so änderte sich die Leitfähigkeit nicht erheblich, obwohl sich in der Leuchtgasflamme viel Wasserdampf befindet, der in der Cyanflamme fehlt, abgesehen von der kleinen Menge des verstäubten Wassers.

Es wird durch die Verss. wahrscheinlich gemacht, dafs die Leitung in der Flamme eine elektrolytische ist, und dafs der Elektrolyt das Haloid oder das aus den verschiedenen Sauerstoffsalzen wie aus den Hydroxyden entstandene Oxyd ist. Die Flammenfärbung wird vielleicht durch die Ggw. von Metall im unelektrischen Zustande hervorgerufen, das aus dem Oxyd durch Reduktion entsteht. Neuere Verss. weisen darauf hin, dafs die Ionisation nur an den Elektroden stattfindet, und dafs die negativen Ionen eine viel gröfsere Geschwindigkeit besitzen, als die positiven. (Z. physik. Ch. **32**. 303—20. 20/2. Leeds.) Bodländer.

Theodore W. Richards, Edwards Collins und George W. Heimrod, *Das elektrochemische Äquivalent des Kupfers und des Silbers.* Berechnet man das Atomgewicht des Kupfers aus dem Verhältnis seines elektrochemischen Äquivalents zu dem des Kupfers, so ergiebt sich ein kleinerer Wert, als der von RICHARDS auf rein chemischem Wege gefundene. Um die Ursache der Abweichung aufzuklären, untersuchten die Vff. das Kupfervoltameter. In Übereinstimmung mit FÖRSTER und SEIDEL fanden sie, daſs die B. von Kupferoxydul an der Berührungsstelle von Kupfer und Lsg. das Äquivalent zu klein erscheinen läſst, weil dadurch der Nd. sich teilweise löst. Am geringsten, aber nicht zum Verschwinden gebracht wird dieser Fehler, wenn die Lsg. möglichst k. und verdünnt ist, und wenn Luftsauerstoff ganz ausgeschlossen ist. Doch darf die Lsg. nicht zu verdünnt sein, da die B. von Wasserstoff, auch wenn sie nicht bis zur Blasenbildung fortschreitet, einen erheblichen Fehler verursacht. Die Lsg. muſs auch sauer sein, da sonst die Abscheidung von Oxydul durch Hydrolyse begünstigt und die Platte dadurch zu schwer wird. Sättigt man nach dem Vorschlage von FÖRSTER und SEIDEL die Lsg. mit Kupferoxydul, so wird der Nd. zu groſs, weil ein Teil der Entladung dann durch die Cuproionen erfolgt, deren Äquivalentgewicht doppelt so groſs ist, als das der Cupriionen.

Für den experimentellen Vergleich des Silber- mit dem Kupfervoltameter wurden immer zwei Silber- und zwei Kupfervoltameter hintereinander in den Stromkreis geschaltet. Das eine Kupfervoltameter hatte eine gröſsere Kathode als das andere; immer war der an der kleineren Elektrode erhaltene Nd. gröſser als an der anderen, im Mittel um 0,035 %. Es wurde das Mittel aus beiden Resultaten genommen. Der Elektrolyt enthielt im Liter 100 g krystallisierten Kupfervitriols. Die Stromdichte war an der kleineren Kathode etwa 0,1 Amp./qcm. Wird das Silbervoltameter als richtig angesehen, so ergiebt sich für das Kupfer das Atomgewicht 63,563, während auf chemischem Wege sich der Wert 63,604 ergiebt. Es ist aber auch das Silbervoltameter von Fehlern nicht frei. Diese entspringen daraus, daſs an der Anode sich eine saure Substanz bildet, die als Reduktionsmittel dient und die Abscheidung von zu viel Silber an der Kathode verursacht. Diese Fehlerquelle wurde dadurch beseitigt, daſs die Anode durch eine PUKALL'sche Zelle von der Kathode getrennt wurde. Das elektrochemische Äquivalent des Silbers scheint 0,0011172 g für die Amperesekunde zu sein, das des Kupfers 0,00032915—0,00032925 g. Diese Werte stehen mit dem auf chemischem Wege bestimmten Verhältnis der Atomgewichte im Einklang, so daſs hierdurch das FARADAY'sche Gesetz strenger als bisher bewiesen ist. Die Berechnung des elektrochemischen Äquivalents des Silbers erfolgte, indem die Bestimmungen von RAYLEIGH und SIDGWICK, F. u. W. KOHLRAUSCH, KAHLE und PATTERSON und GUTHE mit Hilfe der von den Vff. ermittelten Fehlerquellen korrigiert wurden. (Z. physik. Ch. **32**. 321—47. 20/2. Cambridge.) BODLÄNDER.

Richard Lorenz, *Über die Elektrolyse geschmolzener Salze.* Vf. hat in früheren Untersuchungen mit O. H. WEBER gefunden, daſs die bei der Elektrolyse geschmolzener Halogensalze nach CZEPINSKI im V-Rohr auftretenden Energieänderungen auf Depolarisationserscheinungen zurückzuführen sind, und daſs je gründlicher die Trennung des Anoden- und Kathodenraumes durchgeführt ist, um so höhere Polarisationswerte und um so kleinere Temperaturkoeffizienten der Salze gefunden werden. Da man also bei solchen Messungen die elektromotorische Kraft meist zu klein und den Temperaturkoeffizienten zu groſs findet, so kann die Übereinstimmung einer bei geschmolzenen Salzen elektromotorisch gefundenen Wärmetönung, mit der thermochemisch gemessenen (resp. berechneten) Wärmetönung nicht als Kriterium dafür angesehen werden, daſs die betreffende elektromotorische Kraft wirklich dem reversiblen Verlauf der Reaktion entspricht.

Durch Depolarisationen, hervorgerufen durch ungenügende Trennung der

Elektrodenräume, wird aber in erster Linie auch die Stromausbeute beeinflußt, u. Vf. prüft deshalb den Wert der Messung einer Polarisation an einem elektrolytischen Troge, indem er gemeinschaftlich mit **A. Helfenstein** an einer Reihe geschm. Salze die bei deren Elektrolyse unter verschiedenen Bedingungen zu erzielenden Stromausbeuten bestimmte. Es ergab sich dabei, daß nicht nur die Diffusion des Halogenstromes zur Kathode, dessen Löslichkeit im Schmelzfluß und dessen mechanische Durchdringungsfähigkeit die Stromausbeute vermindern, sondern auch, daß überhaupt sämtliche elektrochemische Erscheinungen bei geschmolzenen Salzen in hohem Grade von der Dampfspannung der Metalle abhängen.

Helfenstein fand bei seinen Verss. an geschmolzenem Bleichlorid im V-Rohr, daß bei konstanter Stromstärke mit steigender Temperatur eine Abnahme der Stromausbeute (von 96—0°/$_0$) eintritt, indem der Strom beim Siedepunkt des Elektrolyten wie durch einen metallischen Leiter geht. Vf. erklärt dies durch die immer größer werdende Dampfspannung der Bleielektrode u. die Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeiten des Bleidampfes und Chlorgases. — Mit steigender Stromdichte nimmt die Stromausbeute zu, was sich durch Steigerung der in Bewegung gesetzten Substanzmenge bei gleich starkem Diffusionsprozeß erklären läßt. — Mit zunehmendem Elektrodenabstand steigt die Stromausbeute bis zu einem festen Punkt, da durch die größere Entfernung der Elektroden der Einfluß der mechanischen Umrührung an den Elektroden auf die Bewegung des Elektrolyts vermindert wird, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Dieser Auffassung entspricht auch die Thatsache, daß je tiefer die Anode in das Bad taucht, (bei gleichbleibendem Elektrodenabstand), um so geringer die Stromausbeute wird.

Aus diesen Verss. folgt also, daß bei der Elektrolyse geschmolzener Salze die absolute Menge derselben, wie auch die Dimensionen des Troges — seine Form und Füllung — von größter Bedeutung sind. — In derselben Weise, wie das Bleichlorid, wurden auch $PbBr_2$, PbJ_2, $CdCl_2$, $CdBr_2$, AgCl, $ZnCl_2$ etc. untersucht, u. Vf. zeigt in einer auf Grund dieser Verss. angestellten Kritik der Versuchsanordnung von Czepinski und Weber (s. o.), daß die von ersterem gemessenen Polarisationswerte zwar zu niedrig, aber um so richtiger sein müssen, je niedriger die Temperatur des Troges war, und daß auch die beobachteten Temperaturkoeffizienten zu groß sein müssen, weil die Stromausbeute mit steigender Temperatur konstant im Sinken ist. — Bei völliger Trennung von Kathode u. Anode verläuft die Elektrolyse geschm. Salze nahezu quantitativ, wie Verss. A. Helfenstein's am Bleichlorid zeigen, und es war auf Grund dieser möglich, in passender Versuchsanordnung geschm. Silber aus geschm. Chlorsilber bei 1000° fast quantitativ auszubringen; daraus ergiebt sich auch, daß die von O. H. Weber ermittelten Werte (s. o.) als richtig anzusehen sind. — Die in den beschriebenen Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen lassen sich durch die Beziehung $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} \cdot 100 = \alpha$ ausdrücken, wo ε den wahren, ε' den depolarisierten Polarisationswert und $\frac{\alpha}{100}$ den Bruchteil des die Elektrolyse herbeiführenden Stromes in Prozenten bezeichnen. Wo abweichende Resultate sich bei der experimentellen Prüfung dieser Beziehung zeigten, hat der Gang der Abweichungen dieselbe doch völlig bestätigt. Zur experimentellen Prüfung der Gleichung diente mit besonderem Erfolge das Bleibromid. — Noch größer als im V-Rohr ist der Einfluß der Depolarisation in dem Trog, dessen sich Vf. bei seinen ersten Untersuchungen über die Elektrolyse geschmolzener Salze (Z. anorg. Ch. **10**. 78; **12**. 272; C. **95**. II. 1017; **96**. I. 329) bediente, und bei dem die Elektroden außerordentlich nahe bei einander liegen. Bei solcher Versuchsanordnung ist nur die mechanische Umrührung durch den elektrolytischen Prozeß die variable Größe, und deshalb

steigen die Stromausbeuten mit sinkender Stromdichte, sind aber stets ziemlich gering.

Anschließend an den letzten Vers., der den in der Technik vielfach verwendeten Anordnungen nahe kommt, beleuchtet Vf. die technische Bedeutung seiner Verss., die die dort häufig auftretenden Mißstände mit bezug auf Stromausbeute u. scheinbare Verminderung des elektrolytischen Widerstandes zu erklären geeignet sein dürften. (Z. anorg. Ch. **23**. 97—110. 20/2. [Dez. 1899.] Elektrochem. Lab. Zürich.) RUFF.

F. Foerster u. **F. Jorre**, *Zur Kenntnis der Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragma.* Die Theorie der elektrolytischen Bildung von Hypochlorit und Chlorat hat Vf. früher eingehend erörtert (Z. anorg. Ch. **22**. 1; C. **99**. II. 353. 1010). In der vorliegenden sehr umfangreichen Arbeit werden im wesentlichen die am diaphragmenlosen Prozeß gewonnenen Beziehungen auf den davon nur graduell verschiedenen Diaphragmenprozeß angewendet und experimentell belegt.

Theoretischer Teil. A. Die chemischen Vorgänge im Kathoden- u. Anodenraum (Chlorausbeute). Teils durch Stromleitung, teils durch einfache Diffusionsvorgänge gelangt Alkalihydroxyd während der Elektrolyse in den Anodenraum. Die Hydroxylionen veranlassen, wenn dort viel überschüssiges Chlor vorhanden ist, die B. freier unterchloriger S., wenn aber weniger als 2 Äquivalente Chlor auf 1 Hydroxyl kommen, diejenige von unterchlorigsaurem Salz; letzteres wird durch die unterchlorige Säure zu Chlorat oxydiert; dabei entsteht Salzsäure, die aus dem Hypochlorit wieder freie S. bildet und damit von neuem zur Chloratbildung Veranlassung giebt etc., so daß zum Schluß aller vorhandene Hypochloritsauerstoff als unterchlorige S. vorliegt, während der O des unterchlorigsauren Salzes als Chloratsauerstoff in Lsg. ist. Es gelang Vf., dies auch experimentell nachzuweisen.

Bei weiterer Steigerung des Zuflusses an Hydroxylionen erreicht die Menge der freien unterchlorigen S. ein Maximum und nimmt dann infolge Mehrbildung unterchlorigsauren Salzes wieder ab. Hierdurch tritt eine anfängliche Verminderung der Chlorausbeute ein, gegenüber der Alkaliausbeute, die aber allmählich sich ausgleicht. Auch das Chlorid wird durch die unterchlorige Säure zu Chlorat oxydiert; durch die dabei entstehende Salzsäure und deren Einw. auf die unterchlorige Säure wird die Ausbeute aber wieder etwas erhöht. Verminderung der Ausbeute findet durch Teilnahme der $Cl\bar{O}$-Ionen an der anodischen Entladung statt, indem die sonst zur Chlorabscheidung benutzte Stromarbeit zur Entw. von O und Rückbildung von unterchloriger S. aufgewendet wird, während die Entladung von $\overline{OH}$-Ionen die Ausbeute kaum beeinflußt. Auch die Zers. des Chlorats kommt wenig in Betracht, da nach der Vff. Verss. die Ggw. von sehr wenig Chlorid genügt, die Entladung der $Cl\bar{O}_3$-Ionen zurückzudrängen.

Nach diesen Betrachtungen ist der Chlorverlust in erster Linie den zur Anode wandernden Hydroxylionen zuzuschreiben, und Vff. glauben, daß ein dauernder Zusatz von so viel freier HCl zur Anodenlsg., als dort $\overline{OH}$ eindringen, die Ausbeute beträchtlich erhöhen dürfte.

B. Die Wirkungsweise des Diaphragmas (Alkaliausbeute). An der Stromleitung beteiligen sich nach Maßgabe ihres Konzentrationsverhältnisses in erster Linie Alkalichlorid u. Alkalihydrat. Für ein unendlich dünnes Diaphragma berechnet Vf. dementsprechend die Ausbeute an KOH zu I.:

$$\text{I.} \quad A_K = 100\left(1 - \frac{0{,}74}{1 + 0{,}554\,\frac{c_1\alpha_1}{c_2\alpha_2}}\right)\%,$$

für NaOH zu II.:

$$\text{II.}\quad A_{Na} = 100 \left(1 - \frac{0{,}84}{1 + 0{,}512\,\frac{c_1\alpha_1}{c_2\alpha_2}}\right)\%.$$

Aus diesen Gleichungen, deren Ableitung im Original nachzusehen ist, folgt, daſs das Verhältnis der Konzentration des Alkalichlorids (c_1) zu der des Alkalihydrats (c_2) in erster Linie die Stromausbeute bestimmt; u. weiter, da die Dissociationsgrade (α_1, α_2) für NaCl u. NaOH stets kleiner sind, als für KCl u. KOH, daſs bei gleichen Werten für $\frac{c_1}{c_2}$ die Stromausbeuten für NaCl-Lsgg. niedriger liegen, als für KCl-Lsgg. — Die Beteiligung der $\overset{+}{H}$-Ionen an der Stromleitung bleibt infolge des Hypochlorit-O stets eine geringe u. wird erst bei Ggw. freier HCl beträchtlicher. — Ein Diaphragma von endlicher Wandstärke bedingt Verminderung der Stromausbeute durch Diffusion. Vf. ermittelt durch Rechnung, daſs in den Poren des Diaphragmas stets ein groſser Überschuſs von Ionen vorhanden ist, der an der Stromleitung nicht beteiligt ist, und zu Vorgängen der gewöhnlichen Diffusion zwischen den Elektrodenräumen durch das Diaphragma hindurch Veranlassung giebt. Die Diffusion kommt sehr in Betracht mit der Zunahme des Alkalis im Kathodenraum und dem dadurch bedingten hohen Konzentrationsgefälle. (Die Chloridkonzentration wird meist konstant erhalten.) Die an und für sich geringe Diffusion wird sich um so stärker bemerkbar machen, je gröſser das Porenvolum des Diaphragmas, je gröſser bei gleichem Porenvolum und gegebener Stromstärke die durchflossene Diaphragmenfläche, und je länger die dafür zur Verfügung stehende Zeit ist. Jedenfalls kann die oben abgeleitete Formel für die Stromausbeute nur zur vergleichweisen Schätzung dieser oder jener Änderung der Versuchsbedingungen herangezogen werden.

Die Diffusion des Alkalis wird durch die *elektrische Endosmose*, d. h. die in der Stromrichtung erfolgende Strömung durch das Diaphragma hindurch, etwas vermindert, und die Stromausbeute wird dadurch wieder etwas erhöht.

Experimenteller Teil. Es werden in erster Linie der zeitliche Verlauf der Rkk. und die Konzentrations- und Mengenänderungen aller in Betracht kommenden Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur untersucht. Die Diaphragmen bestanden aus PUKALL'scher Thonmasse. A. Versuche mit Platiniridiumanoden. Vff. beschreiben zunächst die angewandten analytischen Methoden zur Bestimmung des Alkalis, Chlorids, Hypochlorits, Chlorats, Chlors u. Sauerstoffs. — Bemerkenswert ist ihr Verf., die unterchlorige S. neben ihren Salzen zu bestimmen. Dasselbe beruht auf der Zers. der unterchlorigen S. und ihrer Salze durch überschüssiges neutrales Wasserstoffsuperoxyd, wobei im ersten Fall eine der ursprünglich vorhandenen unterchlorigen S. genau äquivalente Menge HCl, im zweiten neutrales NaCl gebildet wird. Die Zuverlässigkeit des Verf. haben die Vff. experimentell geprüft. — Ihre Versuche führten die Vff. in einem 20 cm hohen, 13 cm breiten und 8 cm tiefen rechteckigen Glastrog als Kathodenzelle und in einer 16 cm hohen, 11 cm breiten und 4,5 cm tiefen Thonzelle aus, mit Kathoden aus Eisenblech, Anoden aus Platiniridium und einer Vorrichtung zum Gasauffangen, ohne den Druck in der Anodenzelle während der Gasentnahme zu ändern; den Strom von 5 Amp. lieferte eine Akkumulatorenbatterie; die verwendete Chlorkaliumlsg. war bei gewöhnlicher Temperatur nahezu gesättigt.

Die Alkaliausbeute nimmt nach den Verss., wie zu erwarten, ihrem Gesamtwert nach immer mehr ab, je mehr im Kathodenraum die Konzentration des Alkalihydrats wächst. Mit abnehmender Stromstärke nimmt die Diffusion zu. Die Verbesserung der Stromausbeute durch Steigerung der Spannung entspricht dem Mehr-

aufwand an Energie, so dafs 0,01 Amp./qcm eine geeignete Stromdichte zu sein scheinen. — Die oben entwickelte Formel für die Alkaliausbeute wird um so brauchbarer, je weiter man grofse Verminderung der Chloridkonzentration im Anoden- und Kathodenraum einschränkt, und je weniger man die Alkalikonzentration in letzterem etwa über die einer $^1/_{10}$n. Lsg. hinauftreibt.

Die Chlorausbeute ist durchweg niedriger, als die Alkaliausbeute, und entspricht in ihrem zeitlichen Verlauf den oben entwickelten Voraussetzungen. Die Chloridmenge im Anodenraum nimmt viel stärker ab, als im Kathodenraum; Vff. führen dies auf den Einflufs der durch Volumänderung der Fl. sich stark bemerkbar machenden elektrischen Endosmose zurück. Die Chlor-Sauerstoffverbindungen in der Anodenzelle bestehen fast ausschliefslich aus freier unterchloriger Säure und chlorsaurem Salz; es ist aber nicht möglich, aus der Menge des an der Anode vorhandenen Hypochloritsauerstoffs Schlüsse auf die an der Kathode verschwundenen Alkalimengen zu ziehen, da derselbe 1. durch die oxydierende Bethätigung der unterchlorigen S. gegenüber dem Chloridgehalt der Lsg., 2. durch anodische Salzsäureentwickelung u. 3. durch Verflüchtigung der unterchlorigen S. mit dem entwickelten Chlor dauernd vermindert wird. Letztere kann, wie Vff. zeigen, bei Temperaturerhöhung ziemlich beträchtlich werden u. kann vielleicht für manche bei organ. Chlorierungen auftretende Eigentümlichkeiten des elektrolytisch entwickelten Chlors verantwortlich gemacht werden. Der Einflufs der theoretisch vorgesehenen B. von HCl auf die Verluste an aktivem O wird noch untersucht. Der O-Gehalt des entwickelten Gases steigt in engstem Zusammenhang mit der B. der unterchlorigen S. mit fortschreitender Elektrolyse an; derselbe ist jedenfalls gegen Ende der Elektrolyse die Folge reichlicher Entladung von $\overline{OH}$-Ionen.

B. Versuche mit Kohlenanoden (mit **Sieverts** und **Gräfe**). Der Einflufs reiner Kohlenelektroden beschränkt sich auf die Anodenzelle und giebt infolge Oxydation durch die unterchlorige Säure Veranlassung zur Entstehung von CO_2 (event. auch Mellithsäure etc.) einerseits und von HCl andererseits. Letztere zersetzt etwa vorhandenes Hypochlorit und unerchlorige S., u. dementsprechend wird die B. gasförmigen Sauerstoffs geringer. Die Zerstörung der Kohlen durch den nassierenden Sauerstoff kommt bei der meist hohen Chloridkonzentration kaum in Betracht. Die Zerstörung reiner Kohlen dürfte sich deshalb durch den schon oben erwähnten Zusatz von HCl gröfstenteils aufheben lassen. — Auf jeden Fall bleibt der auch für Platin-Iridiumelektroden gültige Satz bestehen, dafs die Summe des in der Anodenflüssigkeit vorhandenen aktiven O und des aus diesem hervorgegangenen O der CO_2 im Verlauf der Elektrolyse dauernd ansteigen mufs. Die abweichenden Angaben Winteler's (Z. f. Elektrochemie 5. 10; C. **98**. II. 609) dürften vielleicht auf schlechte Beschaffenheit der von ihm verwendeten, vielleicht asphalthaltigen Anodenkohlen u. dadurch gesteigerte B. von HCl zurückzuführen sein, wofür auch die braune Farbe seiner Anodenlsg. spricht. Durch solche B. von HCl läfst sich auch die in der Technik gemachte Beobachtung deuten, dafs, je schneller die Kohlen zerstört werden, um so weniger die Cementdiaphragmen halten. — In den Versuchsreihen ermitteln Vff. in erster Linie die Zus. der entwickelten Gase, stellen aber auch die Ggw. von unterchloriger S. und von Chlorat in der Anodenlsg. einwandsfrei fest. Die Resultate entsprechen durchaus obigen theoretischen Entwickelungen. (Z. anorg. Ch. **23**. 158 bis 219. 20/2. [28/12. 1899.] Anorg.-chem. Lab. Dresden.) Ruff.

D. Konowalow, *Über die Beziehung des Ammoniaks zu Salzen in wässeriger Lösung.* Vf. wendet sich gegen die elektrolytische Dissociationstheorie und bekennt sich als Anhänger der Hydrattheorie. Zur Erweiterung des bisherigen kärglichen u. sich widersprechenden Materials hat Vf. den über einer wss.-ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. herrschenden Partialdruck des NH_3 gemessen. Durch einen mit wss. NH_3 be-

kannter Konzentration gefüllten, aus neun Kugeln bestehenden App. läfst Vf. eine gemessene Quantität Luft streichen. Das entführte NH_3 wird in titrierter S. aufgefangen. Zwecks Wiederholung des Vers. sind zwei Kugelapp. hintereinander geschaltet. Kugelapp. u. Absorptionsgefäfs befinden sich in einer grofsen Wanne mit W. von 59,96°. Vf. findet den Partialdruck des NH_3 in mm-Hg nach der Formel:

$$H = \frac{(B - W_{T-t}) \cdot K \cdot 1{,}015}{K + B \cdot v \cdot N},$$

wobei B = Barometerstand + Anzeige eines Wassermanometers (auf Hg-mm gerechnet), K = Milligrammmoleküle von der S. verschluckten NH_3, v = Luftvolum, W_{T-t} = die Differenz der Wasserdampfspannungen bei den Temperaturen T der Wanne und t der durchgeleiteten Luft, 1,015 = Volum der Lösung bei 60° und $N = \frac{89{,}86}{2(1 + \alpha t) \cdot 760}$ bedeuten.

Bei Verss. an reinem NH_3 hat Vf. gefunden, dafs wss. NH_3-Legg. bei 60° vom Henry-Dalton'schen Gesetz abweichen, da der Quotient H/n, wobei n die Moleküle NH_3 im Liter bedeuten, mit steigendem NH_3-Gehalt der Lsg. zunimmt. Vf. hat schon früher (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 367; C. **98**. II. 659) gezeigt, dafs der Partialdruck des NH_3 über einer wss.-ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. durch die Gleichung $H = H_1(n - km)$ (n u. m = Moleküle $AgNO_3$, resp. NH_3 im Liter, H_1 = Partialdruck des NH_3 bei 1 Mol. im Liter, k = Konstante) ausgedrückt werden kann, und hieraus die Existenz einer Verb. $AgNO_3 \cdot 2NH_3$ in der Lsg. abgeleitet. Bei Lsgg. von $Cd(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $NiCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $CuSO_4$ und Cu-Acetat ist nun k eine der 4 nahe Zahl (zwischen 3,42 u. 4,04); somit existieren also Verbb. des Typus $MX_2 \cdot 4NH_3$. — Dieses k errechnet Vf. auch annähernd aus der Gefrierpunktserhöhung, welche durch $CuSO_4$ in wss.-ammoniakal. Lsg. eintritt. — Vf. zitiert Reychler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 555; C. **95**. I. 948) u. giebt an, gleichfalls gefunden zu haben, dafs Ag- und Cu-Salze in wss. Lsg. fast ebenso stark leiten, wie in wss.-ammoniakalischer. Für 0,67 Mol. $NiSO_4$ im Liter W. ist $k \cdot 10^6$ = 327,2, für 0,67 Mol. $NiSO_4$ + 0,31 Mol. NH_3 im Liter W. ist $k \cdot 10^6$ = 357,0.

Vf. findet nun eine genügende Analogie zwischen wss. u. wss.-ammoniakal. Lsgg. auf Grund obiger Verss., des Lehrbuches von Mendelejew, der Unterss. von Cardy (The Journ. of Physical Chem. **1**. 707) und J. Schroeder, der obigen Arbeit von Reychler und des Zahlenmaterials von Werner und Miolati (Z. physik. Ch. **12**. 35; **14**. 507; C. **93**. II. 912; **94**. II. 357) über Leitfähigkeit von Kobaltiakverbb., um auch auf die Existenz bestimmter Hydrate der Salze in wss. Lsg. zu schliefsen. (Fortsetzung folgt.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 910—27. 3/2. [16/2. 1899.] St. Petersburg. Univ.) Dauge.

Meyer Wildermann, *Die Gefriermethode in verdünnten Lösungen und die Theorie der Lösungen.* Indem der Vf. hervorhebt, dafs er zuerst für die Gefrierpunktserniedrigung in verdünnten Lsgg. von Nichtelektrolyten die theoretischen Werte erhalten habe, wendet er sich gegen die Schlüsse, die Dieterici aus seinen Dampfspannungsmessungen über die van't Hoff'schen Lösungsgesetze gezogen hat. Die Messungen von Dieterici sind zu ungenau, als dafs aus ihnen sich Einwände gegen die theoretisch und experimentell gut stabilierten Lösungsgesetze ableiten liefsen. Zudem liegen die untersuchten Konzentrationen in einem Gebiet, für welches die Gas- u. Lösungsgesetze nicht mehr gelten. Bei den neueren Unterss. von Loomis mit wss. Lsgg. von Äthyl- u. Methylalkohol und Ä. liegen wahrscheinlich kontante Fehler vor, die aus der Flüchtigkeit des Ä. und Methylalkohols entspringen. Dafs die Depressionen bei den Alkoholen etwas zu klein ausfielen, wäre überdies nicht

auffällig, da diese Stoffe wahrscheinlich neben den einfachen auch komplexe Moleküle in wss. Lsg. liefern. (Z. physik. Ch. **32**. 288—302. 2/2. London.) BODLÄNDER.

Hans Euler, *Über Katalyse durch Neutralsalze.* Es wurde der Einfluß des Salzzusatzes auf die Inversion des Rohrzuckers durch Salzsäure untersucht. Die Wirkung kleiner Mengen von Neutralsalz ist nahezu unabhängig von der Konzentration des Rohrzuckers; bei steigendem Zusatz von Neutralsalzen vergrößert sich dessen die Rk. beschleunigende Wirkung ein wenig mit der Konzentration des Rohrzuckers. Bei steigender Temperatur geht die Neutralsalzwirkung etwas zurück. Sehr groß ist der Einfluß der Konzentration der S. auf die Größe der Neutralsalzwirkung. Es ist die Steigerung der Inversion durch das Neutralsalz um so größer, je verdünnter die S. ist, während bei hoher Konzentration der H-Ionen die Neutralsalzwirkung verschwindet. Den Vorgang der Inversion des Rohrzuckers durch reines W. deutet der Vf. als Autokatalyse, da Traubenzucker und Fruchtzucker als wenn auch schwache SS. anzusehen sind. Auch Rohrzucker ist als S. aufzufassen. Der Einfluß der Neutralsalze auf die B. der Ester ist erheblich kleiner als auf die Zuckerinversion. Die Verseifung der Ester durch Kalilauge wird durch KNO_3, KBr und besonders durch KJ verringert, durch Chlorkalium erhöht. Der Vf. glaubt, daß die Ester mit den Salzen eine Molekularverb. geben. Bei allen Resultaten ist die Veränderung der Dissociation der SS. durch den Salzzusatz berücksichtigt worden.

Die Erscheinungen sind wahrscheinlich so zu deuten, daß durch die Neutralsalze der osmotische Druck der Ionen des Rohrzuckers oder des Esters vergrößert wird, und daß außerdem die Dissociation derjenigen Wassermoleküle, welche Bestandteile von Ionenhydraten sind, beschleunigt wird. Bei der Verseifung findet keine Beschleunigung durch das Neutralsalz statt, weil sie ohne Beteiligung des Lösungsmittels an der Rk. erfolgt. (Z. physik. Ch. **32**. 348—59. 20/2. Stockholm.) BODLÄNDER.

R. A. Lehfeldt, *Zur Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes.* Als Einwand gegen die Theorie von NERNST betrachtet es der Vf., daß nach ihr die Ggw. von 1—2 Ionen Palladium in einem Raum vom Inhalt der Erdkugel genügen würden, um dem Lösungsdruck des Palladiums das Gleichgewicht zu halten. Die enorm großen Lösungsdrucke scheinen dem Vf. deshalb unmöglich, weil für 1 cm Oberfläche 1,27 g Zink in Lsg. gehen müßten, damit der dem Metall zugeschriebene Lösungsdruck zustandekommt. (Z. physik. Ch. **32**. 359—63. 20/2. East London. Technical College.) BODLÄNDER.

Gilbert Newton Lewis, *Entwickelung und Anwendung einer allgemeinen Gleichung für die freie Energie und das physiko-chemische Gleichgewicht.* (Z. physik. Ch. **32**. 364—400. 20/2. Haward College; C. **1900**. I. 3.) BODLÄNDER.

J. M. van Bemmelen und **E. A. Klobbie**, *Die Absorption. 5. Abhandlung. Die Absorption von Chlorwasserstoff und Kaliumchlorid aus wässeriger Lösung durch kolloidales Zinnoxyd.* Im Anschluß an seine früheren Verss. (Z. anorg. Ch. **13**. 235; **18**. 16. 98; C. **97**. I. 314; **98**. II. 956 u. 1161) untersucht Vf. die Absorption von HCl u. KCl aus wss. Lsg. durch kolloidale Metazinnsäure, die in bei 15° gesättigtem Wasserdampf getrocknet, 2,2 Mol. W. enthält. Die Verss. wurden in der Weise angestellt, daß das Kolloid mit der Lsg. von KCl und HCl 3—5 Stunden geschüttelt wurde; die Lsgg. wurden danach gewogen u. analysiert. Aus den ermittelten Zahlen berechnet Verfasser die Konzentration der Lsgg. an HCl und KCl 1. in der Fl., mit welcher der Gel im Gleichgewicht ist, 2. in dem Kolloid, dabei machte die Lösung der Frage Schwierigkeiten: 1. wie viel W. in der Metazinnsäure anzunehmen ist, nachdem ihr Gel mit der Lsg. ins Gleichgewicht gekommen ist, und 2. wie viel W. im Kolloid als Lösungswasser für HCl oder KCl aufzufassen ist, da nach Vf.'s

früheren Erörterungen die in der Gelgewebewand absorbierten Moleküle W. in einem gewissen Stadium der Entwässerung nicht mehr als Lösungswasser gelten dürfen. Die gefundenen Zahlen erörtert Vf. an der Hand von Tabellen und Kurven u. zieht daraus den Schlufs, dafs die Metazinnsäure ein hohes spezifisches Absorptionsvermögen für HCl besitze, d. h. dafs im Gleichgewichtszustand die Konzentration des Kolloids an HCl vielmals höher ist, als die Konzentration der Lsg. Der Absorptionsfaktor $\frac{\text{Konz. Kolloid}}{\text{Konz. Lsg.}}$ nimmt mit zunehmender Endkonzentration stark ab. Bei der Berechnung der an KCl- und KNO_3-Lsgg. gefundenen Resultate zeigt sich, dafs im Kolloid so viel Salz absorbiert ist, dafs die Konzentration im Kolloid u. in der Lsg. nur wenig differiert. Die Konzentration im ersteren ist sogar noch etwas geringer als in letzterer, wenn alles W. im Kolloid als Lösungswasser in Rechnung gezogen wird, was Vf. dem Einflufs des Absorptionsdruckes auf die Löslichkeit zuschreibt; die Frage bleibt deshalb offen, ob die Metazinnsäure nicht doch ein schwaches spezifisches Absorptionsvermögen für KCl und KNO_3 besitzt; für K_2SO_4 liefs sich ein merkbares spezifisches Absorptionsvermögen feststellen. (Z. anorg. Ch. **23**. 111 bis 125. 20/2. [4/12. 1899.] Anorg.-chem. Lab. Leyden.) Ruff.

W. Herz, *Über Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Zinkhydroxyd und Ammoniak.* Vf. studiert analog seinen Unterss. an Mangansalzen (Z. anorg. Ch. **21**. 243; **22**. 279; C. **99**. II. 603; **1900**. I. 98) das Gleichgewicht der Rk.:

$$Zn(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows ZnCl_2 + 2NH_4OH$$

und gelangt dabei zu ganz ähnlichen Resultaten. In gröfseren Konzentrationen entspricht die empirische Konstante $\frac{[Zn]}{[NH_4]}$ am besten den Thatsachen, während für geringere Konzentration die aus dem Massenwirkungsgesetz gefolgerte Konstante: $\frac{[Zn''][NH_3]^2}{[NH_4']^2}$ ziemlich genau gilt. Voraussetzung ist dabei, dafs die B. von Zink-Ammoniakionen keinen merklichen Betrag erreicht, dafs also das NH_3 dem Zink nicht völlig äquivalent ist. Bei gröfseren NH_3- als Zinknormalitäten tritt ein anderer Wert der Konstanten auf. — Die Löslichkeit des Zinkhydroxyds in W. berechnet Vf. zu $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ in guter Übereinstimmung mit dem von Bodländer bestimmten Wert $2{,}5 \cdot 10^{-6}$. (Z. anorg. Ch. **23**. 222—27. 20/2. [20/1.] Chemisches Univ.-Inst. Breslau.) Ruff.

Anorganische Chemie.

Edward John Russell u. **Norman Smith**, *Die Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff.* Die Vff. haben gefunden, dafs, wenn ein Gemisch von Schwefeldioxyd u. Sauerstoff auf gewisse Oxyde einwirkt, aufser der Absorption des Schwefeldioxyds sich ein Teil des Dioxyds mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd vereinigt, wahrscheinlich infolge der „Oberflächenwirkung" des Oxyds. Der Betrag dieser „Oberflächenwirkung" variiert mit der Natur und den physikalischen Eigenschaften eines jeden Oxyds. Mangansuperoxyd absorbiert kein Schwefeldioxyd, das mit Phosphorpentoxyd getrocknet ist, ebenso wenig bildet sich Schwefeltrioxyd, wenn trockener Sauerstoff zugeführt wird. Wenn nicht augenblickliche Absorption des Schwefeldioxyds eintritt, wurde auch niemals Schwefeltrioxyd gebildet. Leitet man ein trockenes Gemisch von trockenem Schwefeldioxyd und Sauerstoff über trockenen platinierten Bimsstein bei 400—450°, so entsteht sehr wenig Schwefeltrioxyd, u. zwar um so weniger, je trockener die Prodd. sind. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 41. 22/2.) Posner.

C. Schall, *Zur Dampfdichte des Schwefels.* Im Gegensatz zu den Ausführungen von BLEIER u. COHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 50; C. **1900**. I. 393) hält der Vf. seine früheren Versuche (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1704; C. **90**. II. 134) für eine genügende experimentelle Stütze der „Existenzmöglichkeit von mindestens 7- und mehr, wahrscheinlich (auf Grund von BECKMANN's Resultaten) 8-atomigen, dampfförmigen Schwefelmolekeln". (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 484—85. 26/2. [8/2.] Univ.-Lab. Zürich.) STELZNER.

C. Hugot, *Über das Stickstoffjodid.* Unter diesem Namen werden Körper von verschiedener Zus. beschrieben. Läfst man flüssiges NH_3 auf Jod einwirken, so entsteht nach der Gleichung:

$$16NH_3 + 6J = 3(NH_4J \cdot 3NH_3) + NJ_3 \cdot 3NH_3.$$

neben einer Ammoniakverb. des NH_4J die *Verbindung* $NJ_3 \cdot 3NH_3$, grüne Krystalle, welche bei $+10^0$ ziemlich beständig sind, bei $+18^0$ aber sich allmählich zers. Beim Erwärmen auf 30^0 im Vakuum verliert diese grüne Verb. 1 Mol. NH_3 unter B. der *Verbindung* $NJ_3 \cdot 2NH_3$, messinggelbe Krystalle. Unter Verlust von 1 Mol. NH_3 geht diese Verb. in die *Verbindung* $NJ_3 \cdot NH_3$, feine, violette Nadeln, über, welche sich beim Erhitzen auf 50^0 im Vakuum ohne Explosion zers., bei höherem Erhitzen aber heftig explodiert. Das letzte Mol. NH_3 kann ohne Zers. der Verb. nicht mehr entfernt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 505—8. [19/2.*] Bordeaux. Fakultät der Wiss.) HESSE.

Edward John Russell, *Der Einflufs des „status nascendi" auf die Vereinigung von trockenem Kohlenoxyd und Sauerstoff.* Vf. untersucht verschiedene Rkk., bei denen Kohlenoxyd mit einem Überschufs von Sauerstoff in eine Explosionsflamme gebracht wurde, indem eins von beiden oder beide in statu nascendi waren. Die Verbrennung war selten komplett, und die Menge des unverbrannten Kohlenoxyds war ähnlich wie bei den Verss. von DIXON (J. Chem. Soc. London **69**. 774; C. **96**. I. 950), obwohl dort keine der Substanzen in statu nascendi war, so dafs letzterer ohne grofsen Einflufs zu sein scheint.

Als Quellen für naszierendes Kohlenoxyd wurden Carbonylsulfid u. Kohlenoxydnickel, für naszierenden Sauerstoff Chlormonoxyd und Chlorperoxyd genommen. Es wurde beobachtet, dafs Gemische von reinem Carbonylsulfid mit einem Überschufs von Sauerstoff nicht durch den elektrischen Funken zur Explosion gebracht werden, eine solche findet jedoch statt, wenn Verunreinigungen zugegen sind, aber die Verbrennung ist nicht vollständig, sondern es bleibt eine grofse Menge Carbonylsulfid neben etwas durch Zers. von Carbonylsulfid gebildetem Kohlenoxyd unverbrannt. Bei stärkerer Verunreinigung ist die Verbrennung komplett. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 42. 22/2.) POSNER.

P. Lebeau, *Über ein Verfahren zur Darstellung von Alkaliarseniden und -antimoniden u. einiger Legierungen der Alkalimetalle.* Durch die Einw. von gasförmigem oder flüssigem Arsenwasserstoff auf Alkalimetalle konnten reine, krystallisierte Arsenide nicht erhalten werden. Flüssiger Arsenwasserstoff löst bei -80^0 und bei gewöhnlicher Temperatur die Alkalimetalle nicht auf. Vf. hat die Beobachtung von MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1753; C. **98**. II. 261), dafs kryst. Ca aus geschm. Na gewonnen werden kann, zur Darst. von Arseniden etc. benutzt. Zur Darst von *Natriumarsenid*, $AsNa_3$, werden 75 Tle. As u. 150 Tle. Na auf dunkle Rotglut erhitzt. Das Reaktionsprod. wird in Flaschen aufbewahrt, welche mit N gefüllt sind. Zur Entfernung des überschüssigen Na wird die Schmelze mit flüssigem NH_3 ausgelaugt, wobei das Na eine blaue Lsg. des Natriumammoniums bildet. Wenn die Fl. farblos abläuft, ist die Auslaugung beendet, dann wird das NH_3 durch einen Stickstoffstrom ersetzt. Das in schönen, schwarzen, glänzenden Krystallen er-

haltene Natriumarsenid wird dann in Glasröhren eingeschmolzen. In gleicher Weise können die Verbb. $SbNa_3$, $BiNa_3$ und $SnNa_4$ gewonnen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 502—5. [19/2.*] Lab. v. MOISSAN.) HESSE.

Edward Divers, *Die Farbe der Alkalinitrite.* BOGUSKI (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 543; C. **99**. II. 470) hat beobachtet, daſs Lsgg. von Natriumnitrit stets eine schwach gelbe Farbe haben, die nicht zu entfernen ist, und die er der Ggw. einer Verunreinigung zuspricht. Vf. hatte dasselbe beobachtet (J. Chem. Soc. London **75**. 86; C. **99**. II. 98) und macht dazu noch folgende Mitteilungen. Die Farbe des Kaliumsalzes ist intensiver als die des Natriumsalzes, hauptsächlich weil es viel konzentriertere Lsgg. liefert. Lsgg. von 3 Tln. Kaliumnitrit in 1 Tl. W. sind stark gelb. Lsgg. von gleicher Konzentration sind gleich gefärbt, unabhängig von der Herkunft des Nitrits. Alkalinitrite sind auch im geschmolzenen Zustande gelb. Vf. hält die angekündigten Verss. BOGUSKI's zur Entfernung der gelbfärbenden Verunreinigungen für aussichtslos. Seine Beobachtung, daſs das feste Nitrit zuweilen farblos erscheint, ist nur auf die optische Wirkung sehr feiner Verteilung zurückzuführen. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 40. 22/2.) POSNER.

Edward Divers, *Löslichkeit eines Gemisches von Kaliumnitrit und -nitrat.* Läſst man mit Kaliumnitrit gemischtes Kaliumnitrat soweit als möglich auskrystallisieren, so hinterbleibt ein Gemisch von etwa 3 Tln. Nitrit mit 1 Tl. Nitrat, das das gewöhnliche Nitrit des Handels darstellt. Diese Mischung ist l. in $^1/_4$ seines Gewichts an W., obgleich reines Nitrit zur Lsg. $^1/_2$, reines Nitrat etwa das Vierfache seines Gewichts W. zur Lsg. erfordert. Behandelt man eine Lsg. von 3 Tln. reinen Kaliumnitrits in 1 Tl. W. mit gepulvertem Kaliumnitrat bei gewöhnlicher Temperatur, so löst sich 1 Tl. des Salzes leicht auf. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 40—41. 22/2.) POSNER.

Edward Divers u. **Masataka Ogawa**, *Ammoniumamidosulfit.* Ganz trockenes Ammoniak verbindet sich bei niedriger Temperatur nicht mit Schwefeldioxyd. Etwas feuchtes Ammoniak verbindet sich mit solcher Temperaturerhöhung, daſs das Prod. teilweise zers. ist. Löst man aber Ammoniak in trockenem, alkoholfreien Ä. und leitet Schwefeldioxyd in die Lsg. unter sorgfältiger Kühlung ein, so wird das Prod. unzers. gefällt. Es ist farblos und an der Luft unbeständig. Es löst sich unter Zischen in W., und wenn dies unter guter Kühlung geschieht, giebt die Lsg. nur die Rkk. für Ammoniumsulfit. Beim Lösen in absol. A. bildet es das schon bekannte Äthylammoniumsulfit. Dasselbe enthält 2 Mol. Ammoniak u. 1 Mol. Schwefeldioxyd. In trockener Atmosphäre verliert es bei 35° etwa die Hälfte des Ammoniaks und etwas W. Die zurückbleibende M. ist etwas orange gefärbt und bildet kein Sulfit mehr. Sie enthält etwas Sulfat, besteht aber hauptsächlich aus noch nicht näher aufgeklärten Substanzen. Dieselben scheinen Thioamidosulfonverbb. zu sein, welche beim Erhitzen, bei freiwilliger Wasseraufnahme oder beim Behandeln mit Ammoniak in alkoh. Lsg. Schwefel, Schwefeldioxyd, Sulfat, Thiosulfat, Amidosulfat, Imidosulfat u. wahrscheinlich Sulfamid liefern. In wss. Lsg. geben sie mit Silbernitrat eine Rk., ähnlich der eines Trithionats, aber beim Ansäuern giebt die Lsg. keinen Schwefel oder Schwefeldioxyd. Das unzersetzte Salz scheint Ammoniumamidosulfit von der Zus. $NH_2 \cdot SO_2NH_4$ zu sein. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 38—39. 22/2.) POSNER.

Edward Divers u. **Masataka Ogawa**, *Über die Produkte, die beim Erhitzen von Ammoniumsulfit, -thiosulfat und -trithionat entstehen.* Wasserfreies Ammoniumsulfit und -pyrosulfit sublimieren unverändert bei etwa 150° in einem Strom von reinem Stickstoff, indem die Dämpfe zweifellos dissociierte Gase darstellen. Bei einer etwas höheren Temperatur zersetzt sich Ammoniumtrithionat in Schwefeldioxyd, Schwefel- und Ammoniumsulfat. Ammoniumthiosulfat zers. sich bei etwa 150° fast

völlig, indem es einen Rückstand von Schwefel hinterläfst und ein Sublimat von wasserfreiem Ammoniumsulfit, sehr kleine Mengen von Ammoniak und Schwefelwasserstoff u. vielleicht etwas Trithionat bildet. Nach SPRING sublimiert Ammoniumthiosulfat unzers. Wenn es jedoch vollkommen trocken ist, erhält man die eben angeführten Prodd. Erhitzt man wasserhaltiges Ammoniumsulfit langsam in einem Strom von trockenem Stickstoff, so wird es bei ca. 120° zum Teil entwässert, zum Teil in Pyrosulfit übergeführt; bei 150° zers. sich der Rückstand in Schwefeldioxyd und Ammoniumsulfit, welches sublimiert.

Ammoniumtrithionat, ein bisher noch nicht beschriebenes, sehr zerfliefsliches u. unbeständiges Salz, wird aus dem Kaliumsalz mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Ammoniak erhalten. Das Ammoniumsulfit wurde durch Sättigen seiner konz. Lsg. mit Ammoniak in einer Kalkmischung gefällt u. das Pyrosulfit ebenso durch Sättigen mit Schwefeldioxyd. Wasserfreies Ammoniumsulfit wurde aus dem wasserhaltigen im Exsikkator in einer Ammoniakatmosphäre über Kali erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 39. 22/2.) POSNER.

Georg W. A. Kahlbaum, *Notiz über den Schmelzpunkt des Lithiums.* An einem von M. GUNTZ durch Elektrolyse gleicher Gewichtsteile KCl und LiCl dargestellten Präparate reinen Lithiums bestimmt der Vf. dessen F. im Paraffinbad zu 186° C. (Z. anorg. Ch. **23**. 220—21. 20/2. [3/1.] Phys.-chem. Lab. Basel.) RUFF.

W. Schieber, *Über den Einflufs von Ammoniak auf Magnesiumsalze.* In den analytischen Werken findet sich die Angabe, dafs Ammoniak wasserlösliche neütrale Magnesiumsalze nur partiell fällt, weil infolge B. von Doppelsalzen des Ammoniums u. Magnesiums, welche durch Ammoniak nicht gefällt werden, ein Teil des Magnesiums in Lsg. bleiben mufs, ferner, dafs folgerichtig bei hinreichendem Zusatze von Ammoniumsalzen, die Magnesiumsalze durch Ammoniak überhaupt nicht gefällt werden. Es wird nur das Verhältnis der Magnesiumsalze zu Ammoniumsalzen u. Ammoniak, wie sich die Rkk. bei gewöhnlicher Temperatur abspielen, erwähnt, während auf die veränderten Verhältnisse, die sich bei erhöhter Temperatur einstellen, keine Rücksicht genommen wird; denn selbst in Lsgg., welche auf ein Mol. eines Magnesiumsalzes 4 Mol. eines Ammonsalzes enthalten, erzeugt ein entsprechender Überschufs von Ammon entweder schon in der Kälte, oder, was in dem vorliegenden Falle noch wichtiger ist, beim Erhitzen eine Trübung, bezw. einen Nd. Vf. hat zur Klärung dieser Verhältnisse mehrere Verss. angestellt, aus denen hervorgeht, dafs nicht allein das Verhältnis von Magnesiumsalzen zu Chlorammon, sondern auch das Verhältnis von Ammonsalzen zu Ätzammon (vielleicht spielt auch der Konzentationsgrad eine Rolle) berücksichtigt werden müsse, wenn weder in der Kälte, noch in der Siedehitze die Magnesiumsalze durch Ammoniak unausgefällt bleiben sollen. Für den praktischen Analytiker ergiebt sich somit die Regel, bei Trennungen von Aluminium- u. Magnesiumhydroxyd und ähnlichen Prozessen mit Chlorammonium nicht zu sparen, den Ammoniumzusatz aber möglichst einzuschränken. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 83—84.) PROSKAUER.

K. A. Hofmann und **E. C. Marburg**, *Zur Kenntnis der Stickstoffquecksilberverbindungen.* Die Vff. halten die von ihnen für *schmelzbaren und unschmelzbaren Präzipitat* u. die *Millon'sche Base* aufgestellten Formeln: $HgCl_2 \cdot 2NH_3$, $ClHgNH_2$, $(HOHg)_2NH_2OH$ u. OHg_2NH_2X (LIEBIG's Ann. **305**. 191—222; C. **99**. I. 975) gegenüber der Erwiderung von PESCI (Z. anorg. Ch. **21**. 361—76; C. **99**. II. 699) aufrecht, und zwar die Formeln der Präzipitate wegen deren Analogie mit den ganz ähnlichen Verbb. des Monoäthylamins und die Formel der MILLON'schen Base, weil sie deren W. als zur Konstitution gehörig betrachten, da dessen Austritt weitgehende Änderungen in den Eigenschaften herbeiführt. Der Übergang des MILLON'schen

Chlorids in schmelzbaren Präzipitat verläuft nicht so einfach, dafs man ihn als blofse Anlagerung von Chlorammonium auffassen könnte. Von den von PESCI herangezogenen wasserfreien Salzen der MILLON'schen Base konnten Vff. nur das Nitrat darstellen; doch gelang es ihnen nicht, ein Prod. von genau solcher Zus. aus der Base selbst zu gewinnen. Durch Einw. von Quecksilberoxycyanid u. Ammoniak in absolut alkoholischer Lsg. erhielten sie ein *Cyanid* der Zus. $OHg_2H_2N \cdot CN$. Lichtempfindliche, hellgelbe, doppelbrechende Nädelchen, die mit W. heller werden und mit Salzsäure Blausäure entwickeln. Aus Quecksilberbromid und Ammoniak in W. erhielten Vff. ein gelbes *Bromid* der Zus. $(HOHg)_2NH_2Br$, dessen Entwässerung aber ohne Zers. des Salzes nicht möglich ist. — Die von PESCI herangezogene Zers. der Präzipitate durch Alkalien entspricht jeder der bisher gebrauchten Formeln u. erlaubt keinen Schlufs auf die Konstitution. — Ebensowenig kann für das Vorhandensein von NHg_2X Mol. die glatte Umsetzung der Präzipitate mit Bromammonium in $HgBr_2$ und NH_3 als Beweis betrachtet werden. (Z. anorg. Ch. **23**. 126—34. 20/2. [7/1.] München.) RUFF.

Organische Chemie.

N. Kishner, *Über die Umwandlung von Bromaminen bei Einwirkung von Silberoxyd und Hydroxylamin.* Bei der Einw. von Ag_2O auf Bromamine mit sekundärer Stellung der Amidogruppe bilden sich die entsprechenden Hydrazine. In einzelnen Fällen läfst sich das offenbar zuerst entstehende Hydrazon isolieren. r-Menthylamin bildet als Ausnahme ein Ketazin. Die Einw. von Ag_2O auf Bromamine mit primärer NH_2-Gruppe verläuft im Sinne der B. von Nitrilen und Aldehyden. — 1. *4-Amidoheptan*, $NH_2 \cdot CH(C_3H_7)_2$, wurde durch Reduktion von Dipropylketoxim erhalten. Kp_{748}. 140—141°. $D^{20}{}_0$. 0,7671. Das HCl-Salz bildet Prismen vom F. 247°, das Chlorplatinat aus h. W. wasserfreie Blätter. Mit Phenylsenföl entsteht *Heptylphenylsulfoharnstoff*, $CS(NH \cdot CH[C_3H_7]_2)(NH \cdot C_6H_5)$, Nadeln vom F. 75°. 4-Amidoheptan wurde bromiert und das gewaschene Rohprod. mit Ag_2O unter Eiswasser zur Rk. gebracht. Der äther. Auszug ergab kein festes Hydrazon; das Öl wurde daher mit H_2SO_4 zers. Das entstandene *Heptylhydrazin*, $(C_3H_7)_2 \cdot CH \cdot NH \cdot NH_2$, hat den Kp. 190—192°, $D^0{}_0$. 0,8545. Es oxydiert sich an der Luft unter N-Abscheidung; reduziert ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg.; giebt *Brenztraubensäureheptylhydrazon*, $(CO_2H)(CH_3) \cdot C : N \cdot NH \cdot CH(C_3H_7)_2$, Prismen aus W., Platten aus Bzl., lange Nadeln vom F. 57 bis 58°, aus h. PAe.; *Heptylhydrazylphenylsulfoharnstoff*, $CS(NH \cdot NH \cdot CH[C_3H_7]_2) \cdot (NH \cdot C_6H_5)$, aus Bzl. Nadeln, aus A. Tafeln vom F. 122°.

2. *2-Amidooktan*, $CH_3 \cdot CH(NH_2)(C_6H_{13})$, entsteht beim Erwärmen von Methylhexylketon mit Ammoniummuriat oder Reduktion von Methylhexylketoxim. Kp_{758}. 165—166°. $D^{20}{}_0$. 0,7721. Nebenbei entsteht *Dioktylamin*, $(CH_3)(C_6H_{13})CH \cdot NH \cdot CH(CH_3)(C_6H_{13})$, Kp_{759}. 281,5°. $D^{20}{}_0$. 0,7948. Das wie oben entstandene flüssige Hydrazon ist fast analysenrein. Durch Zers. entsteht *Oktylhydrazin*, $CH_3 \cdot CH(NH \cdot NH_2)(C_6H_{13})$, Kp. 210—215°. Hieraus entsteht leicht *Oktylhydrazylphenylsulfoharnstoff*, $CS(NH \cdot NH \cdot CH[CH_3][C_6H_{13}])(NH \cdot C_6H_5)$, aus Eg. Nadeln vom F. 116°, und *Brenztraubensäureoktylhydrazon*, $(CO_2H)(CH_3)C : N \cdot NH \cdot CH(CH_3)(C_6H_{13})$, vom F. 39°.

3. *Methylamidocyklohexan-1,3*, $C_6H_{10}(CH_3)^1(NH_2)^3$, aus Methylcyklohexenonoxim-1,3 dargestellt, wurde bromiert und das mit Ä. extrahierte Rohprod. mit Ag_2O 2 Stdn. bis zu 60° erwärmt, das entstandene Prod. vom Amin durch Waschen mit HCl und vom Keton durch Wasserdampfdest. befreit, alsdann mit HCl zersetzt. Der neben Methylcyklohexenon-1,3 entstandene Rest wurde behufs Reinigung in das *Sulfocarbanilid*, $CS([NH \cdot NH]^1[CH_3]^3 \cdot C_6H_{10})(NH \cdot C_6H_5)$, rhombische Tafeln vom F. 137—138°, übergeführt. Hieraus wurde durch HCl das krystallisierende *salzsaure Methylcyklohexylhydrazin*, $C_6H_{10}(CH_3)^1(NH \cdot NH_2 \cdot HCl)^3$, dargestellt.

4. Bei der Einw. von Ag_2O auf l-Brommenthylamin (cf. **96**. I. 108) entsteht *Menthanmenthylhydrazon*, $\begin{array}{l} H_2C-HC\cdot C_3H_7-C:N\cdot NH\cdot HC-C_3H_7\cdot CH-CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}-HC\cdot CH_3-\overset{|}{C}H_2 \qquad H_2\overset{|}{C}-CH_3\cdot CH-\overset{|}{C}H_2 \end{array}$, F. 93°, $[\alpha]_D = -378{,}1°$ in Benzol. Daraus bildet sich mit HCl *l-Menthylhydrazin*, $\begin{array}{l} H_2C-HC\cdot C_3H_7-CH\cdot NH\cdot NH_2 \\ H_2\overset{|}{C}-HC\cdot CH_3-\overset{|}{C}H_2 \end{array}$, Kp_{761}. 240—242°. Diese Verb. bildet leicht *Menthylhydrazylphenylsulfoharnstoff*, $CS(NH\cdot NH\cdot C_{10}H_{19})(NH\cdot C_6H_5)$, welcher unl. in Alkalien ist und F. 160°, $[\alpha]_D = -49{,}10°$ in Bzl. hat. Bei der Oxydation von Menthanmenthylhydrazon mit HNO_3, D. 1,4, entsteht die *Verbindung* $C_{20}H_{38}ON_2$, wahrscheinlich $\begin{array}{l} H_2C-HC\cdot C_3H_7-CH\cdot N\cdot N\cdot HC-C_3H_7\cdot CH-CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}-HC\cdot CH_3-\overset{|}{C}H_2 \quad \diagdown O \diagup \quad H_2\overset{|}{C}-CH_3\cdot CH-\overset{|}{C}H_2 \end{array}$. Aus A. Nadeln vom F. 84—84,5°. $[\alpha]_D = -177°$ bei 22° in Bzl. Die Substanz ist mit Wasserdampf flüchtig; sublimierbar; sie absorbiert, indem sie flüssig wird, braunes Stickoxyd, beim Verdünnen mit W. oder im Vakuum entsteht aber wieder die ursprüngliche Verb. Die Verb. ist gegen HCl und $20°/_0$ig. H_2SO_4 sehr beständig. Erst bei 140° bildet sich mit HCl unter Druck Menthon und salzsaures Hydrazin neben unzersetzter Substanz:

$$C_{20}H_{38}N_2O + H_2O + 2HCl = 2C_{10}H_{18}O + N_2H_4\cdot 2HCl.$$

HJ, D. 1,96, giebt Menthyljodid und jodwasserstoffsaures Menthylamin. PCl_5 reagiert chloranlagernd. In wss.-alkoh. Lsg. reduziert Zn-Staub die Verb. wieder zu Menthanmenthylhydrazon, welches aber $[\alpha]_D = -406°$ zeigt.

5. r-Menthylamin wurde nach Wallach (Liebig's Ann. **276**. 306; C. **93**. II. 718) dargestellt. Kp. 206°. $D^{20}{}_0$. 0,8589. $[\alpha]_D = +14{,}87°$. Bei der Wasserdampfdest. hinterbleibt das die Krystallisation hindernde Dimenthylamin als Rückstand. *r-Dimenthylamin*, $(C_{10}H_{19})_2\cdot NH$, Kp_{45}. 220—222°. Das Einwirkungsprod. von Ag_2O auf bromiertes r-Menthylamin stellt im Gegensatz zur l-Verb. neben Menthon das *Menthazin*, $C_{10}H_{18}:N\cdot N:C_{10}H_{18}$, hellgelbe Nadeln vom F. 50—52°, vor. Die Verb. zers. sich mit rauchender HCl zu Menthon und salzsaurem Hydrazin und ist identisch mit dem Ketazin, welches nach der Methode von Curtius aus Menthon, Hydrazinhydrat u. wasserfreiem BaO entsteht. Das Menthazin wird durch Na-Amalgam zu einem Körper vom F. 73° reduziert. Verläuft die ursprüngliche Rk. mit Ag_2O bei Zimmertemperatur, so bilden sich Zersetzungsprodd., u. a. Propylbromid.

Vf. bemerkt, daſs er die Raumformeln, wie sie Wallach (Liebig's Ann. **300**. 279; C. **98**. I. 570) für r- und l-Menthylamin entwickelt, schon 1895 in seiner russ. Dissertation „Amine und Hydrazine" dargelegt hat. (Schluſs folgt.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 872—91. 3/2. [16/11. 1899.] Moskau. Univ.) Daugr.

William Jackson Pope und **Stanley John Peachey**, *Asymmetrische, optischaktive Zinnverbindungen. d-Methyläthyl-n-propylzinnjodid. Vorläufige Mitteilung.* Bisher ist keine Substanz bekannt, die ein Atom Zinn an vier verschiedene Gruppen gebunden enthält. Die Vff. finden, daſs Verbb. vom Typus $SnX^1X^2X^3X^4$ nach folgender Reihe von Rkk. aus Trimethylzinnjodid leicht erhalten werden können:

1. $2Sn(CH_3)_3J + Zn(C_2H_5)_2 = 2Sn(CH_3)_3(C_2H_5) + ZnJ_2$,
2. $Sn(CH_3)_3(C_2H_5) + J_2 = Sn(CH_3)_2(C_2H_5)J + CH_3J$,
3. $2Sn(CH_3)_2(C_2H_5)J + Zn(C_3H_7)_2 = 2Sn(CH_3)_2(C_2H_5)(C_3H_7) + ZnJ_2$,
4. $Sn(CH_3)_2(C_2H_5)(C_3H_7) + J_2 = Sn(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)J + CH_3J$.

Äuſserlich kompensiertes *Methyläthyl-n-propylzinnjodid*, ${}^{CH_3}_{C_2H_5}\!>\!Sn\!<\!{}^{C_3H_7}_{J}$, das Endprod. der Rk. 4. ist ein gelbes Öl vom Kp. 270°. Es ist fast unl. in W. Sein Dampf wirkt unangenehm auf die Schleimhäute.

Wenn man das Jodid mit einer warmen wss. Lsg. einer molekularen Menge Silber-d-camphersulfonat behandelt und die filtrierte Fl. verdampft, so erhält man einen Nd. von *d-Methyläthyl-n-propylzinn-d-camphersulfonat*, $Sn(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)\cdot(C_{10}H_{15}OSO_3)$. Das Salz ist wl. in k. W. und krystallisiert in glänzenden Platten vom F. 125—126°. In verd. wss. Lsg. hat es das molekulare Drehungsvermögen $[M]_D = +95°$, so daſs für das einwertige Radikal $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)Sn—$ $[M]_D$ ungefähr $+45°$ ist.

Beim Verdampfen der Mutterlauge, aus der dies Salz ausgeschieden ist, erhält man immer nur neue Menge desselben Salzes, bis alles W. fort ist, und es konnte auf keine Weise ein l-Salz gewonnen werden. Dies rührt von einer Umwandlung der l-Base in d-Base durch fortgesetzte Racemisierung in folgender Weise her: Die Lsg. des äuſserlich kompensierten Salzes setzt zuerst eine Portion des wl. d-Salzes ab. Der Überschuſs von l-Salz über d-Salz, der in der Lsg. zurückbleibt, racemisiert sich beim Eindampfen, dann wird wieder eine Portion d-Salz abgeschieden, und im Rückstand beginnt die Racemisierung von neuem. Behandelt man die frisch bereitete k. wss. Lsg. des d-Camphersulfonats mit Jodkaliumlsg., so scheidet sich *d-Methyläthyl-n-propylzinnjodid* als gelbes Öl ab. Die höchste spezifische Drehung des Jodids wurde in äther. Lsg. zu $[\alpha]_D = +23°$ gefunden. Die Rotation war jedoch sehr variabel und unter gewissen, noch ganz unaufgeklärten Bedingungen war das abgeschiedene Jodid manchmal inaktiv, wohl infolge von Racemisierung. Durch die obenerwähnte Entdeckung, daſs Racemisierung durch intramolekulare Beweglichkeit schnelle und vollkommene Umwandlung einer äuſserlich kompensierten Base in ein optisch-aktives Isomeres bewirken kann, eröffnet die scheinbar schon gelöste Frage (S. 537) über die Raumkonfiguration vierwertiger Schwefelverbb. von neuem.

Daraus, daſs vierwertige asymmetrische Zinnverbb. in enantiomorphen Konfigurationen mit optischer Aktivität existieren können, folgt, daſs die Raumkonfiguration des vierwertigen Zinns dem für Kohlenstoff schon bewiesenen tetraëdrischen Typus entsprechen muſs. Da auch bewiesen ist, daſs asymmetrische fünfwertige Stickstoffverbb. optische Aktivität zeigen, muſs geschlossen werden, daſs alle enantiomorphen Verbb. optisch-aktiv sein müssen.

In der Gruppe IV. des periodischen Systems steht das Nichtmetall Kohlenstoff am Anfang, während das Metall Zinn nahe dem Ende steht. Da beide in ihren asymmetrischen Verbb. optische Aktivität zeigen, ist es sehr wahrscheinlich, daſs auch alle anderen Elemente der Gruppe IV., die zwischen denselben liegen, als Zentren optischer Aktivität wirken können, ebenso die Elemente der Gruppe V., da es für den Stickstoff bewiesen ist. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 42—44. 22/2.) Posner.

Ferd. Tiemann, *Über das Methyl-2-hepten-4-on-6 und die Synthese einer aliphatischen Isogeraniumsäure.* (Bearbeitet u. veröffentlicht von **H. Tigges**.) Das von Tiemann u. Krüger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2120; C. **95**. II. 780) durch saure Kondensation von Isovaleraldehyd mit Acetylaceton u. Abspaltung einer Acetylgruppe dargestellte Isomethylheptenon soll β-Isomethylheptenon und das von Barbier und Bouveault (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1423; C. **96**. I. 289) und später von Léser (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 108; C. **97**. I. 365) gewonnene Keton soll α-Isomethylheptenon genannt werden. Eine eingehende Unters. dieser α-Verb. hat gezeigt, daſs das Keton vom β-Isomethylheptenon verschieden ist und als Methyl-2-hepten-4-on-6 zu bezeichnen ist. Das nach dem Verf. von Léser gewonnene rohe Isomethylheptenon läſst sich durch Überführen in ein labiles hydrosulfonsaures Na-Salz reinigen. Zu diesem Zwecke werden 100,0 g rohes Isomethylheptenon, 175,0 g Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 7H_2O$), 60,0 g $NaHCO_3$ und 500 g W. 6—7 Stdn. auf der Schüttelmaschine geschüttelt, die Lsg. des Ketons, durch Extraktion mit Ä. von Ver-

unreinigungen befreit, dann durch Zusatz von 90,0 g 30%ige NaOH und Einleiten von Dampf die Bisulfitverbindung zerlegt. Das so gereinigte *Methyl-2-hepten-4-on-6*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, ist eine farblose, wie Amylacetat riechende Fl., Kp_{16}. 65°, Kp. 176—178°, Kp. (korr.) 178—180°, D^{17}. 0,8443, $[n]_D$ = 1,442 75, unterscheidet sich von dem isomeren α-Isomethylheptenon und dem natürlichen Methylheptenon dadurch, daſs letztere beiden Ketone von einer Natriumsulfitnatriumdicarbonat-Lsg. nicht aufgenommen werden. — *Semicarbazon des Methyl-2-hepten-4-on-6*, $C_9H_{17}N_3O$, F. 113°. Das von Léser (l. c.) beobachtete isomere Semicarbazon, F. 100°, scheint nicht zu existieren, sondern ist wahrscheinlich nur ein etwas verunreinigtes Semicarbazon. — *Disemicarbazon des α-Methyl-2-hepten-4-on-6*, $C_{10}H_{22}N_6O_2$, F. 182°, wl. in Essigester u. Lg. — Die Konstitution des α-Isomethylheptenons ergiebt sich daraus, daſs bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und Weiteroxydation des entstandenen Glykols mit Chromsäure *Isovaleriansäure* entsteht.

Synthese einer isomeren Geraniumsäure. Wird ein Gemisch von 31,5 g α-Isomethylheptenon mit 41,75 g Bromessigsäureäthylester mit 16,25 g geraspelten Zn in kleinen Portionen versetzt u. auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man nach dem Ansäuern den nach den Gleichungen:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 + BrCH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + Zn =$$
$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)(OZnBr) \cdot CH_2CO_2C_2H_5,$$
$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)(OZnBr) \cdot CH_2CO_2C_2H_5 + H_2O = ZnOHBr +$$
$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$$

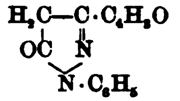
entstehenden *Oxydihydroisogeraniumsäureäthylester*, Kp_{20}. 125—135, D^{17}. 0,9385, n_D = 1,455 79. — Kocht man 40 g dieses Oxyesters mit 40 g KOH (33%) und 60 g A. 3 Stdn. am Rückfluſskühler u. destilliert die entstandene S. im Vakuum, so bildet sich die *Isogeraniumsäure*, $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$, Kp_{14}. 151—154°, D^{17}. 0,959, n_D = 1,491 94, welche sich von der Geraniumsäure dadurch unterscheidet, daſs sie durch Schwefelsäure nicht in die Cyklogeraniumsäure (Tiemann, Semmler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2725; C. **94**. I. 151) umgewandelt wird. Beim Abbau der Isogeraniumsäure wird Isovaleriansäure gebildet. — Bei der Destillation von Oxydihydroisogeraniumsäure entsteht auch ein KW-stoff, das *Isogeraniolen*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH_2$, wasserhelle, wie Geraniolen riechende Fl., Kp. 140—142°, D^{17}. 0,7610, n_D = 1,454 09. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 559 bis 566. 26/2. [13/2.] Berlin. Univ. Lab. I.) Hesse.

S. S. Sandelin, *Über Furbernsteinsäure* (Fortsetz. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1119; C. **98**. II. 24). Durch 7-stündiges Erwärmen mit der äquimolekularen Menge KCN in wss.-alkoh. Lsg. auf 60° geht der *Furalmalonsäureester*, $C_4H_3O \cdot CH : C(COOC_2H_5)_2$ in *β-Furyl-β-cyan-propionsäureäthylester*, $C_4H_3O \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, über; gelbliches, sich auch im zugeschm. Rohr bald bräunenden Öl; Kp_{22}. 174,5°; wird durch überschüssiges $Ba(OH)_2$ zu Furbernsteinsäure, durch die berechnete Menge Barythydrat dagegen zu *β-Furyl-β-cyan-propionsäure*, $C_4H_3O \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot COOH$, verseift. Letztere S. entsteht auch, wenn man auf 1 Mol. in A. gel. Furalmalonester, 2 Mol. wss. KCN-Lsg. einwirken läſst; Nadeln aus Bzl.; F. 109°; l. in k. W. unl. in Lg.; wird von w. KOH zu Furbernsteinsäure verseift; Ba- u. Ca-Salz sind in W. all.; das in W. unl. Ag-Salz ist äuſserst zers. — Beim Lösen in h. W. wandelt sich die S. in *Furbernsteinsäuremonoamid*, $C_4H_3O \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$, um; breite Nadeln; F. 155°; unl. in Ä., Bzl. — Von der *Furbernsteinsäure*, $C_4H_3O \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, wurden noch dargestellt: Ag-Salz, $C_8H_6O_5Ag_2$. Weiſser, lichtempfindlicher, gelatinöser Nd., der von h. W. zers. wird. — K-Salz, $C_8H_6O_5K_2$. Undeutlich krystallinische M. — *Diamid*, $C_8H_{10}O_3N_2$, aus dem Methylester und konz. NH_3, dünne Blättchen aus W., die oberhalb 220° unter Zers. schm.; kl. in A.; unl. in Ä. — *Dihydrazid*, $C_8H_{12}O_3N_4$,

aus dem Äthylester u. Hydrazinhydrat; weißes Pulver aus A. + Ä.; F. 159—161°; sll. in W.; wl. in abs. A.; unl. in Ä. — Dibenzalverb. des Hydrazids, $C_{22}H_{20}O_2N_4$. Weißes Pulver aus 80%ig. A.; F. 199—200°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 487—89. 26/2. [8/2.] Chem. Lab. d. Univ. Helsingfors.) STELZNER.

S. S. Sandelin, *Über Furfurylbernsteinsäure.* Die *Furfurylmalonsäure*, $C_4H_3O\cdot CH_2\cdot CH(COOH)_2$, welche bei der Reduktion der Furalmalonsäure, $C_4H_3O\cdot CH:C(COOH)_2$ mit Na-Amalgam und W. entsteht (W. MARCKWALD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1080; C. **88**. 737), ergiebt bei der Behandlung mit A. + konz. Schwefelsäure den *Diäthylester*, $C_{12}H_{16}O_5$, als lichtgelbes Öl von fruchtartigem Geruch; Kp_{33}. 171—173°; Kp_{760}. (unter geringer Zers.) 265—267°. — Mit Chloressigester und Na in Rk. gebracht, wandelt sich dieser Ester in den *Furfuryläthenyltricarbonsäuretriäthylester*, $C_4H_3O\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot CO_2C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$, um; dickfl., gelbes, angenehm riechendes Öl; Kp_{25}. 212—213,5°. Die *freie* S., $C_{10}H_{10}O_7$, aus dem Ester durch Verseifen mit Na-Alkoholat gewonnen, schied sich beim Verdunsten ihrer alkoh. Lsg. in mkr. Nadeln ab, die, langsam erhitzt, unter Gasentw. bei 155—156° schm.; ll. in W., A., Ä.; unl. in Bzl., Lg., Chlf. — Die *Furfurylbernsteinsäure*, $C_4H_3O\cdot CH_2\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot COOH$, bildete sich beim Erhitzen der Furfuryläthenyltricarbonsäure unter Entw. von CO_2; aus A. + Lg. oder verdunstendem Eg. glänzende Blättchen; F. 139,5—140°; unl. in Bzl., Lg., Chlf. — Diäthylester, $C_{13}H_{18}O_5$. Lichtgelbes Öl; Kp_{67}. 213,5—215°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 489—91. 26/2. [8/2.] Chem. Lab. d. Univ. Helsingfors.) STELZNER.

S. S. Sandelin, *Über Furoylessigsäure u. Furmethylketon.* Durch Kondensation von Brenzschleimsäureester mit Essigester bei Ggw. von Na läßt sich der *Furoylessigsäureäthylester*, $C_4H_3O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, synthetisieren; gelbgrünes, fast geruchloses Öl; Kp_{33}. 170°. — Cu-Verb., $(C_9H_9O_4)_2Cu$. Grüner, mikrokrystallin. Nd.; F. 175°. — Mit Phenylhydrazin kondensiert sich der Ester zum *1-Phenyl-3-furylpyrazolon* (s. Formel); Blätter aus A.; F. 179° unter Braunfärbung. — Erwärmt man den Furylessigester 2½ Stdn. mit verd. Schwefelsäure, so geht er unter Entw. von CO_2 in das *Furmethylketon*, $C_4H_3O\cdot CO\cdot CH_3$, über; gelblich, angenehm aromatisch riechende, krystallinische M.; F. 33°; Kp. 173°. — Phenylhydrazon, $C_{12}H_{12}ON_2$. Gelbbraune Blättchen aus verd. A.; F. 86,5°; verharzt beim Aufbewahren. — Oxim, $C_6H_7O_2N$. Verzweigte, nach Jodoform und Phenol riechende Blätter; F. 92°. Durch Einw. der BECKMANN'schen Mischung auf das Oxim erhielt der Vf. einen bei 108° schm. N-haltigen Körper, der durch Behandeln mit Alkali und Benzoylchlorid eine ebenfalls N-haltige Substanz (gelbliche Nadeln aus A.; F. 99°) ergab. Die zuletzt erwähnten Versuche sollten — analog denjenigen von MARQUIS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 32; C. **1900**. I. 299) — zum Furanamin führen u. werden noch fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 492—94. 26/2. [8/2.] Chem. Lab. der Univ. Helsingfors.) STELZNER.



G. Massol, *Thermische Untersuchung der normalen Adipinsäure.* Die reine Adipinsäure hat F. 146,5°, l. in 100 Tln. W. von 15°. Bildungswärme der neutralen Kaliumsalzes:

$$C_6H_{10}O_4 \text{ (fest)} + 2KOH \text{ (fest)} = C_6H_8O_4K_2 \text{ (fest)} + 2H_2O \text{ (fest)} \ldots + 45\cdot45 \text{ Cal.}$$

Die Adipinsäure ist also eine energische mit Bernsteinsäure, Glutarsäure u. Suberonsäure vergleichbare Säure. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 100—1. 20/2.) HESSE.

G. Rosenfeld, *Untersuchungen über Kohlehydrate.* Nach den vorliegenden Verss. ist die Leichtigkeit, mit der die Kohlehydrate im Harn erscheinen, durch folgende Gruppierung darzustellen: 1. Galaktose, 2. Mannose, 3. Dextrose. (Die Reihenfolge

für 1 und 2 ist noch streitig.) Die zu ihnen gehörigen Alkohole sind: 1. Dulcit, 2. Mannit, 3. Sorbit. Vf. untersuchte das Verhalten dieser Alkohole und fand, dafs sie nach der Leichtigkeit ihres Erscheinens im Harn den zugehörenden Hexosen gleichgeordnet sind. Mannit u. Dulcit tragen nichts oder nicht viel zur Glykogenbildung bei; wenn man den nicht so fern liegenden Gedanken hat, dafs das Glykogen eine Stufe ist, welche ein Kohlehydrat überwinden mufs, um oxydiert werden zu können, so mufs man vermuten, dafs sie in reichem Mafse im Harn wieder erscheinen müssen. Das ist thatsächlich der Fall, denn vom Mannit erscheinen 40%, vom Dulcit 60%. Vf. hat Verss. mit Mannit am Menschen ausgeführt. Der genannte A. verhielt sich dabei wie Dextrose beim Diabetiker. — Die Pentacetylgalaktose zeigte sich betreffs ihrer Oxydierbarkeit der Galaktose bei gröfseren Dosen überlegen und letztere etwas mehr geneigt, in den Harn überzugehen, als jene, ohne dafs das Acetylderivat zur Glykogenbildung beiträgt. Es könnte sein, dafs die Pentacetylgalaktose gar nicht etwa in Essigsäure und Galaktose zerlegt wird, sondern dafs ihr Mol. „irgendwo, in ganz besonderer Art zerbrochen wird." (Centr.-Bl. f. inn. Med. **21**. 177—89. 17/2. Breslau.) PROSKAUER.

Berthelot, *Untersuchungen über die Isomerie der Sulfocyanverbindungen.* Vf. bestimmte die Verbrennungswärmen einiger Verbb. dieser Reihe: *Sulfocyansäuremethylester*, C_2H_3NS: Kp_{770}. 130°, Verbrennungswärme für 1 g: 6185,5 cal., Mol. Verbrennungswärme: 452,1 Cal. (konst. Vol.), 453,1 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme aus den Elementen: —19,9 Cal. — Nach JOANNIS ist die Bildungswärme der gel. Sulfocyansäure: —18,5 Cal. Die Substitution von H durch CH_3 absorbiert also auch hier, wie in den anderen Fällen, wo der N am C gebunden ist, Wärme. — *Isosulfocyansäuremethylester*, C_2H_3NS: Verbrennungswärme für 1 g: 6061,1 cal., Mol. Verbrennungswärme: +441,6 Cal. (konst. Vol.), +442,6 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: —9,4 Cal. (fest). Bei der Umwandlung des Sulfocyansäuremethylesters in den Isosulfocyansäuremethylester findet also eine Entw. von +10,5 Cal. statt. — *Sulfocyansäureäthylester*, C_3H_5NS: Kp. 143°, Verbrennungswärme für 1 g: 7037,6 cal. bis 7043,6 cal. Mol. Verbrennungswärme: +612,5 Cal. (konst. Vol.) +613,8 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme: 17,25 Cal. — *Isosulfocyansäureäthylester*, C_3H_5NS: Kp_{765}. 131,5—132°, Verbrennungswärme für 1 g: 6934,5 cal. bis 6922,8 cal. Mol. Verbrennungswärme: +602,8 Cal. (konst. Vol.), +604,1 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme: —7,6 Cal. Die Umwandlung des Sulfocyansäureäthylesters in die isomere Verb. entspricht also einer Entw. von +9,6 Cal. — *Isosulfocyansäurephenylester (Phenylsenföl)*, C_7H_5NS: Kp. 221,5° (nicht korr.), Verbrennungswärme für 1 g: 7539,1 cal. bis 7556,8 cal. Mol. Verbrennungswärme: +1019,0 Cal. (konst. Vol.), +1020,3 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme aus den Elementen: —46,5 Cal. Zwischen dem Äthylester und dem Phenylester ist also eine Differenz von —39 Cal. Zwischen dem Propylester u. dem Benzylester ist die Differenz: —37,8, was genügend übereinstimmt. — *Isosulfocyansäureallylester (Senföl)*, C_4H_5NS: Kp. 151°. Verbrennungswärme für 1 g: 7376,1 Cal. bis 7395,1 Cal., Mol. Verbrennungswärme: +731,2 Carl., (konst. Vol.), 732,6 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme: —41,8 Cal. — *Thiosinamin*, $C_4H_8N_2S$: Verbrennungswärme für 1 g: 6817,4 cal. bis 6809,8 cal., Mol. Verbrennungswärme: + 790,4 Cal. (konst. Vol.), + 781,8 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme: —6,48 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 441—47. [19/2.*].) HESSE.

Sydney Young und **Emily C. Fortey**, *Notiz über die Refraktion und magnetische Rotation des Hexamethylens.* Das von einem der Vff. aus galizischem Petroleum erhaltene Hexamethylen enthielt, wie sich herausstellte, noch eine kleine Menge Heptan. Es wurde hiervon durch fraktionierte Krystallisation gereinigt und von W. H. PERKIN seine Refraktion und magnetische Rotation bestimmt. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 44. 22/2.) POSNER.

Eugen Bamberger und **Adolf Hill**, *Direkte Oxydation von Jodarylen.* Das *Caro'sche Reagens* (Z. für angew. Ch. **1898.** 845; C. **99.** II. 190), welches Anilin zu Phenylhydroxylamin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 1675; C. **99.** II. 190), aliphatische Amine zu Oximen, Benzylamin zu Benzaldoxim u. Benzhydroxansäure oxydiert (über die beiden letzterwähnten Rkk. soll erst später berichtet werden), hat sich als ein vortreffliches Mittel erwiesen, Jodaryle direkt in Jodoaryle überzuführen. Schüttelt man z. B. 99 ccm des Reagens (bereitet aus 56 g Kaliumpersulfat, 60 g konz. Schwefelsäure und 90 g Eis) $2^1/_2$ Stdn. mit 13,1 g *Jodbenzol*, C_6H_5J, auf der Maschine durch, so erhält man 88,4 °/₀ der Theorie an *Jodobenzol*, $C_6H_5 \cdot JO_2$; seidenglänzende Nädelchen aus W., die bei 238° verpuffen (vgl. Willgerodt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 358; C. **93.** I. 603). — Analog gab *p-Jodtoluol* das *p-Jodotoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot JO_2$, (Naphtalinartige Blätter vom Verpuffungspunkt 221°) u. *o-Jodtoluol* das *o-Jodotoluol*, $C_7H_7O_2J$ (seidenglänzende, zu Warzen gruppierte Nadeln; Knallpunkt 207°). — Aus *m-Jodtoluol* wurde das noch unbekannte *m-Jodotoluol*, $C_7H_7O_2J$, gewonnen; glänzende Nadeln, die zwischen 214 u. 221° verpuffen; zwl. in sd. W.; erwärmt man die wss. Lsg. mit H_2O_2, so entwickelt sich Sauerstoff u. bildet sich m-Jodtoluol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33.** 533—36. 26/2. [5/2.] Analyt.-chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.) Stelzner.

E. Abelous und **E. Gérard**, *Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin durch ein reduzierendes und hydrierendes Ferment des Organismus.* In den früheren Arbeiten (C. r. d. l'Acad. des sciences **129.** 56. 164. 1023; C. **99.** II. 344. 443. 445; **1900.** I. 210) haben die Vff. den Nachweis geführt, dafs in den meisten tierischen Organen ein l. Ferment enthalten ist, welches Nitrate in Nitrite verwandeln kann. In der vorliegenden Arbeit zeigen sie, dafs dieses Ferment auch *Nitrobenzol* zu *Anilin* reduzieren kann. Es ergiebt sich das aus folgenden zwei vergleichenden Verss.: Pferdeniere wurde bei 42° in einer Wasserstoffatmosphäre mit dem gleichen Gewicht W. digeriert, 100 ccm des Filtrates mit 40 Tropfen Nitrobenzol und 2 ccm Chlf. versetzt und in einer Wasserstoffatmosphäre eingeschlossen. Ferner wurden 100 ccm Filtrat erst zum Kp. erhitzt und dann mit denselben Substanzen versetzt. Beide Gefäfse wurden dann 48 Stdn. auf 42° erwärmt. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsprod. mit Ä. geschüttelt und der Verdampfungsrückstand der äth. Lsg. durch Behandeln mit Calciumhypochloritlsg. auf Anilin geprüft. Mit nicht gekochtem Filtrat wurde eine positive Anilinrk., mit gekochtem Filtrat keine Anilinrk. beobachtet. Ein klarer chloroformhaltiger Auszug von Pferdeniere kann also Nitrobenzol zu Anilin reduzieren, und zwar ist diese Reduktion die Folge einer Diastasewirkung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130.** 420—22. [12/2.*].) Hesse.

L. Meunier und **A. Rigot**, *Über ein Cuprosalz des Diazoamidobenzols.* Wird eine alkoh. Lsg. von Diazoamidobenzol mit frisch bereitetem Kupferpulver geschüttelt, so entsteht ein brauner Nd., welchem durch Auskochen mit Bzl. ein Cuprosalz der Formel I. entzogen werden kann, zers. bei 270°, unl. in W., A., Ä., Lg., wl. in Bzl. mit gelber Farbe. — *Diazoamidobenzol-p-disulfonsaures Na* giebt ebenfalls beim Schütteln mit Kupferpulver ein rotbraunes Cu-Salz, welches durch k. verd. Essigsäure zers. wird. — *p-Dinitrodiazoamidobenzol* bildet beim Schütteln der alkoh. Lsg. mit Kupferpulver ebenfalls einen Nd. — Leitet man gasförmige HCl in die Lsg. des

	$C_6H_5 \cdot N : N \cdot N \cdot C_6H_5$		$C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(HCl) \cdot C_6H_5$
I.	Cu_2	II.	Cu_2
	$C_6H_5 \cdot N : N \cdot N \cdot C_6H_5$		$C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(HCl) \cdot C_6H_5$

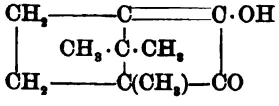
Cuprosalzes des Diazoamidobenzols, so bildet sich eine unbeständige *Verbindung* der Formel II. Nach dieser Formel würde das Amidoradikal gegen Cu sauer u. gegen HCl basisch reagieren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23.** 103—6. 20/2.) Hesse.

für 1 und 2
2. Mannit,
sie nach
gleichge
bildung
eine S
könne
müss
Dul
A.
zei
u

A. Bistrzycki, *Die Oxydation des Hydrazobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff.* Ähnlich wie diejenige des Phenylhydroxylamins (Bamberger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 113; C. **1900**. I. 415), wird auch die Oxydierbarkeit des Hydrazobenzols, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, durch Luftsauerstoff von Alkali beeinflußt. Während reines Hydrazobenzol in 93%ig. A. durch einen Luftstrom selbst nach mehrerer Tage nur sehr unvollständig oxydiert wird, vollzieht sich die Rk. nach dem Zufügen von 1 ccm konz. wss. NaOH schon innerhalb 3—4 Stdn. so vollständig, daß sie eine bequeme Methode zur Darst. von *Azobenzol*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5$, bildet. Das Verf. wurde bereits 1895 vom Vf. in der von ihm bearbeiteten Levy'schen „Anleitung zur Darst. organ.-chem. Präparate" mitgeteilt u. ist neuerdings von Manchot (Habilitationsschrift, Leipzig, 1900) noch einmal aufgefunden worden. — Die Angabe von Täuber (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1022 Anm.; C. **92**. I. 743), daß *p-Hydrazotoluol*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH—)_2$, durch Einleiten von Luft in die sd. alkoh. Lsg. glatt zu *p-Azotoluol*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N=)_2$, oxydiert wird, bezieht sich ebenfalls auf das rohe, noch etwas Alkali enthaltende Prod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 476. 26/2. [9/2.] Freiburg [Schweiz].) Stelzner.

A. Partheil u. **A. Gronover**, *Über die Einwirkung von Triäthylphosphin auf o-Xylylenbromid.* Die in der Überschrift genannten Körper vereinigen sich in $CHCl_3$-Lsg. unter lebhafter Rk. zum *o-Xylylentriäthylphosphoniumbromid*, $C_6H_4[CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3Br]_2$. Krystalle aus abs. A. + Ä.; F. 250—250,5°; ll. in $CHCl_3$, A., W.; unl. in Ä.; die wss. Lsg. nimmt durch Zusatz von Ag_2O stark alkal. Rk. an, die freie Base scheint jedoch sehr zers. zu sein. Mit HJ entstand das *saure Jodid*, $C_6H_4[CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot J]_2 + 2HJ$. Reguläre Krystalle; F. unscharf 247°. — Das *Chlorid* krystallisiert nur schwer. — Au-Salz, $C_6H_4[CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot AuCl_4]_2$. Goldgelbe Nädelchen aus verd. A.; F. 163°. — Pt-Salz, $C_6H_4[CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot Cl]_2PtCl_4$. Swl.; bräunt sich bei 200°; schm. unscharf bei 235—236°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 606—7. 26/2. [12/2.] Bonn.) Stelzner.

Hermann Pauly und **Hans Lieck**, *Zur Kenntnis des Mesityloxyds.* Das Mesityloxyddibromid, $CH_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3)_2$ (Claisen, Liebig's Ann. **180**. 11) ergiebt beim Behandeln mit 1 Mol.-Gew. alkoh. KOH unter Abspaltung von HBr das Brommesityloxyd, $CH_3 \cdot CO \cdot CBr : C(CH_3)_2$, welches sich in Eg. mit Brom zu dem Tribromderivat, $CH_3 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CBr(CH_3)_2$, vereinigt. Die Hoffnung, im Brommesityloxyd Br durch OH ersetzen zu können und so zum Oxymesityloxyd, $CH_3 \cdot CO \cdot C(OH) : C(CH_3)_2$, zu gelangen, welches die Enolform des Acetylisobutyryls, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ (Otte, v. Pechmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2121; C. **89**. II. 754), darstellen würde, hat sich nicht realisieren lassen; auch Verss. mit Methoxy- und Acetoxymesityloxyd ergaben immer nur die bereits bekannte Verb. — ein Resultat, welches von neuem die Erfahrung bestätigt, daß 1,2-Diketone nur in der Diketoform auftreten [Manasse und Samuel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3258; C. **99**. I. 358) formulieren dagegen die durch konz. Schwefelsäure aus dem Campherchinon entstehende Verb. im Sinne der nebenstehenden Formel als Enol-Isomeres des Chinons, welch' letzteres ebenfalls ein 1,2-Diketon ist].



— *Brommesityloxyd*, $CH_3 \cdot CO \cdot CBr : C(CH_3)_2$. D^{11}_4. 1,2832; Kp_{20}. 60—61°; Kp_{760}. 160—170° unter Zers.; die Dämpfe greifen die Schleimhäute an und reizen zu Thränen; Fehling'sche Lsg. wird reduziert; durch Schütteln mit W. u. Ag_2O bildet sich ein Silberspiegel. — *Brommesityloxyddibromid*, $CH_3 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CBr(CH_3)_2$. Nadeln aus verd. A.; F. 143°. — Durch Sättigen einer stark gekühlten Ä.- oder A.-Lsg. des Mesityloxyds mit Chlor gewinnt man das *Mesityloxyddichlorid*, $CH_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CCl(CH_3)_2$; flüssig; D^{11}_4. 1,1942; Kp_{12}. 77°. — Wie

die analogen Bromderivate wurden dargestellt: *Chlormesityloxyd*, $CH_3\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)_2$ (stechend riechende Fl.; D^{11}_4. 1,1268; Kp_{12}. 47°), und *Chlormesityloxyddichlorid*, $CH_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CCl(CH_3)_2$, eine Fl. vom Kp_{18}. 104°. — *Methoxymesityloxyd*, $CH_3\cdot CO\cdot C(OCH_3):C(CH_3)_2$, bildete sich durch 20-stündiges Kochen des Brommesityloxyds mit einer Lsg. von Na in absolutem Methylalkohol; flüssig; D^{11}_4. 0,9713; Kp_{760}. 167—168°. — Zur Darst. des *Acetoxymesityloxyds*, $CH_3\cdot CO\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(CH_3)_2$, wurde Brommesityloxyd mit alkoh. K-Acetatlsg. 20 Stunden gekocht; Fl.; D^{11}_4. 0,9139; Kp_{12}. 74°; Kp_{760}. gegen 177°. — Das *Acetoisobutyryl*, $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$, erhält man am besten durch 2—3-stündiges Kochen von Acetoxymesityloxyd mit 10%ig. Schwefelsäure; D^{11}_4. 0,9215; Kp. (korr.) 116°; giebt mit Phenylhydrazin das *Osazon*, $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$ (schwefelgelbe Nadeln aus A.; F. 117°), u. mit o-Phenylendiamin in A. das *Methylisopropylchinoxalin*, $C_6H_4<\begin{matrix}N:C(CH_3)\\ \vert \\ N:C\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$, schiefwinklige Täfelchen aus Ä., F. 37°, Kp_{752}. 264°. — Mit Na-Malonester und Na-Acetessigester setzt sich das Brommesityloxyd nur äufserst langsam und unvollständig um; die Konstitution der beiden folgenden, bisher nur in geringer Menge erhaltenen Verbb. ist deshalb noch nicht ganz sicher. — *Mesityloxydmalonester*, $CH_3\cdot CO\cdot C[CH(CO_2C_2H_5)_2]:C(CH_3)_2$. D^{11}_4. 1,064; Kp_{19}. 141°. — *Mesityloxydacetessigester (α-β-Diacetbrenzterebinsäureester)*, $CH_3\cdot CO\cdot C[CH\cdot(CO\cdot CH_3)CO_2C_2H_5]:C(CH_3)_2$. Dickliche Fl.; Kp_{18}. 132°; giebt mit $FeCl_3$ eine indigoblaue, rasch in Gelbrot umschlagende Färbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 500 bis 504. 26/2. [12/2.] Prof. NIETZKI's Lab. f. organ. Chemie. Basel.) STELZNER.

G. Minunni und C. Carta-Satta, *Neue Untersuchungen über die Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die Ketone vom Typus* R·CH:CH·CO·CH:CH·R *bei Gegenwart von Natriumacetat.* Als Nachtrag zu S. 336. Z. 14 v. u. ist einzuschalten: Vff. machen aber auf die von HARRIES und LEHMANN (l. c.) bewiesene Konstitution des *Triacetondihydroxylamins*, bezw. dessen Anhydrids aufmerksam, wonach bei der Addition die NHOH-Gruppe die β-Stellung zum Carbonyl einnimmt. Red.

Emile Leroy, *Mekonin, Opiansäure, Hemipinsäure.* Die thermochemische Unters. obiger Verbb. ergab folgende Resultate: *Mekonin*, $C_{10}H_{10}O_4$. Verbrennungswärme für 1 g: 5857,0 cal., molekulare Verbrennungswärme: 1136,2 Cal. (konst. Volum), 1136,5 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme aus den Elementen: +151,6 Cal. Beim Vergleich des Mekonins (Dimethoxyphtalid) mit dem Phtalid ergiebt sich, dafs die Differenz der Verbrennungswärme der beiden Körper vollkommen der Differenz zwischen der Verbrennungswärme von Bzl. und Anisol, Kresylmethyläther u. Toluol, Resorcindimethyläther und Bzl. entspricht. — *Opiansäure*, $C_{10}H_{10}O_5$. Diese durch Oxydation des Mekonins entstehende Aldehydsäure ergab die Verbrennungswärme für 1 g: 5192,2 cal., molekulare Verbrennungswärme: 1090,4 Cal. (konst. Volum und konst. Druck); Bildungswärme aus den Elementen: +197,7 Cal. Die daraus berechnete Bildungswärme von +46,1 Cal. für die B. der Opiansäure aus Mekonin ist bedeutend kleiner, als der Rk.:

$$\text{Alkohol} + O = \text{Aldehyd} + O_2$$

im allgemeinen entspricht. Lösungswärme der Opiansäure in W. (1 Mol. = 100 l) ist bei 12°: —6,81 Cal. Neutralisationswärme durch gel. KOH: +15,53 Cal. — Bildungswärme des festen K-Salzes der Opiansäure: +18,44 Cal.

Der *Opiansäuremethylester* von der Formel I., welcher durch Einw. von CH_3J auf das Ag-Salz der Opiansäure entsteht, F. 82—84°, ergab eine Verbrennungswärme von 5628,0 cal. für 1 g, molekulare Verbrennungswärme: 1260,7 Cal. (konst. Volum)

und 1261,0 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme: +190,4 Cal. — Der durch Kochen von Opiansäure mit Methylalkohol entstehende *Opiansäuremethylester* der Formel II., F. 103—104°, ergab fast dieselben Werte. Verbrennungswärme für 1 g: 5634,4 cal.,

$$\text{I.}\quad (CH_3O)_2C_6H_2{<}\begin{matrix}COH\\CO_2CH_3\end{matrix}\qquad\qquad \text{II.}\quad (CH_3O)_2C_6H_2{<}\begin{matrix}CH-CH_3\\ \quad{>}O\\CO\end{matrix}\ .$$

molekulare Verbrennungswärme: 1262,1 Cal. (konst. Volum) und 1262,4 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme: 189,4 Cal. — *Hemipinsäure*, $C_{10}H_{10}O_6$. Verbrennungswärme für 1 g: 4534,9 cal., molekulare Verbrennungswärme: 1024,9 Cal. (konst. Volum), 1024,6 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme: +263,5 Cal. Vergleicht man die Hemipinsäure mit der Phtalsäure, so stimmt die Differenz der Verbrennungswärmen der beiden SS. damit überein, dafs die Hemipinsäure eine Dimethoxyphtalsäure ist. Auch die der Oxydation der Opiansäure zu Hemipinsäure entsprechende Entw. von +65,8 Cal. ist der bei der Umwandlung von Aldehyd in S. gewöhnlich beobachtete Wert. Die Gleichung:

$$\text{Mekonin} + O_2 = \text{Hemipinsäure} + \cdots\ 111{,}9\ \text{Cal.}$$

entspricht auch der Gleichung:

$$\text{Phtalid} + O_2 = \text{Phtalsäure} + \cdots\cdots\ 113{,}8\ \text{Cal.}$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 508—10. [19/2.*] Collège de France.) HESSE.

D. Vorländer und **R. v. Schilling**, *Isomere Estersäuren der Phenylglycin-o-carbonsäure.* Die *Phenylglycin-o-carbonsäure*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$, enthält zwei Carboxylgruppen, von welchen diejenige im Benzolkern aromatisch, diejenige in der Seitenkette aliphatisch gebunden ist. Dementsprechend zeigen diese Gruppen bei der Zers. der S., der Esterifizierung, Verseifung der Ester, im Verhalten gegen Ammoniak und Amine etc. verschiedene Reaktionsfähigkeit (vergl. auch die beiden folgenden Reff.). — Die Phenylglycin-o-carbonsäure darf aus sd. W. nicht umkrystallisiert werden, ist aber aus Methylalkohol in glänzend weifsen, flachen Nadeln erhältlich, die bei etwa 215° unter Zers. schm. Beim Kochen mit W. oder Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht unter Abspaltung des aromatischen Carboxyls *Anilinoessigsäure*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$. — Bei der Esterifizierung mittels Alkoholen in Ggw. konz. Schwefelsäure reagiert dagegen das aliphatische Carboxyl zuerst; die *Estersäuren*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2R$, von denen die Methylverb. bei 160°, die Äthylverb. bei 152° schm., entstehen auch aus Anthranilsäure und Chloressigestern beim Kochen in wss. Lösung. — Die isomeren Estersäuren, $RO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$, von welchen die Methyl- und Äthylderivate nach vorhergehendem Sintern bei ca. 182° schm. (vgl. Vff., LIEBIG's Ann. **301**. 351; C. **98**. II. 714), bilden sich durch partielle Verseifung der Dialkylester, sowie aus Anthranilsäureestern u. Chloressigsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 553—54. 26/2. [12/2.] Univ.-Lab. Halle a/S.) STELZNER.

D. Vorländer und **H. Weissbrenner**, *Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Phenylglycin-o-carbonsäure.* Wie bei der Esterifizierung (vgl. das voranstehende Ref.) erwies sich auch im Verhalten gegen NH_3 und Anilin das aliphatische Carboxyl (bezw. Carboxalkyl) der *Phenylglycin-o-carbonsäure*, als das reaktionsfähigere, während die aromatische HOOC-Gruppe zuweilen ganz oder teilweise abgespalten wurde. Der *Amidäthylester*, $C_2H_5O_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (Nadeln aus A.; F. 180—182°), u. das *Diamid*, $NH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (schmale Blättchen aus W.; F. 198—200°), wurden durch $1^1/_2$—2-stünd. Erhitzen des Diäthylesters der Säure mit 10 Tln. konz. wss. NH_3 auf 130—135° gewonnen; die *Anilsäure*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Nadeln aus Weingeist; F. gegen 235° unter Zers.),

und die *Anilalkylester*, $RO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Methylester: F. 140 bis 142°; Äthylester: F. 164—166°), entstanden analog bei Anwendung von Anilin. Die Konstitution der Verbb. wurde durch Synthese derselben aus Anthranilsäureestern und Chloracetamid, bezw. -anilid sichergestellt. Durch Kondensation mit alkoholfreiem Na-Äthylat gingen die Anilester in *Indoxylsäureanilid*, $C_6H_4<{C(OH) \atop NH}>C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, über; Nadeln aus A. oder Aceton, die sich bei langsamem Erhitzen gegen 200° graugrün, oberhalb 210° dunkelbraun färben und dann allmählich zusammensintern, bei raschem Erhitzen über freier Flamme jedoch sich unter B. von *Indigo* zersetzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 555—56. 26/2. [12/2.] Univ.-Lab. Halle a/S.)

Stelzner.

D. Vorländer und **H. Weissbrenner**, *Acetylierung der Phenylglycin-o-carbonsäure*. Während die freie S. mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid nur amorphe Prodd. ergiebt, ist der Diäthylester durch 20—25-stünd. Erhitzen mit den genannten Reagenzien leicht acetylierbar. *Acetophenylglycin-o-carbonsäurediäthylester*, $C_2H_5O_2C \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Tafeln oder Prismen aus Ä. oder PAe.; F. 61°; im Vakuum fast unzers. destillierbar; leicht in *Indoxyl*, bezw. *Indigo* überführbar; beim kurzen Erhitzen mit 100%ig. oder anhydridhaltiger Schwefelsäure auf 100° entstehen violette oder blaue Lsgg. von *Indigosulfosäuren*; beim Erwärmen mit alkoh. Na-Äthylatlsg. bildet sich *Indoxylsäureäthylester*; Kochen mit 20%ig. wss. KOH ergiebt eine anfangs farblose, dann gelbe Fl., aus welcher sich an der Luft Indigo abscheidet; schwächere als 99,1%ige Schwefelsäure, sowie k. wss. oder alkoh. KOH wirken dagegen auf den reinen Acetdiäthylester nicht ein. — Die bei der Verseifung des Esters entstehende *Acetphenylglycin-o-carbonsäure*, $C_{11}H_{11}O_5N$, erwies sich als identisch mit der aus Acet-o-tolylglycin durch Oxydation erhältlichen S. (Bayer & Co., DRP. 102893; C. **99**. II. 462); Krystalle aus W. oder Methylalkohol; F. ca. 210° unter Zers.; giebt mit rauchender Schwefelsäure bei 100° Indigosulfosäuren und mit ätzenden Alkalien bei höherer Temperatur Indoxyl oder Indoxylsäure; wird dagegen von sd. verdd. Laugen nicht kondensiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 556 bis 557. 26/2. [12/2.] Chem. Inst. d. Univ. Halle a/S.) Stelzner.

J. Minguin, *Spaltung des racemischen Benzylidencamphers. Isomorphismus der beiden aktiven Komponenten*. Zur Spaltung des racemischen Benzylidencamphers wurde die bekannte Methode des Aufhebens der Übersättigung einer Lsg. mit der Rechts- oder Links-Verb. angewendet. Die Anwendung von A. als Lösungsmittel führte nicht zum Ziele. Als aber die Lsg. des racemischen Benzylidencamphers in Toluol mit einem kleinen Krystall des Rechtsbenzylidencamphers geimpft wurde, schieden sich um diesen Krystall zahlreiche andere Krystalle aus. Bei der optischen Unters. der durch Spaltung des racemischen Benzylidencamphers gewonnenen Rechts- und Linksbenzylidencampher ergab es sich, daſs einmal für die Rechts-Verb. der Wert $[\alpha]_D = +178°$, das andere Mal der Wert $[\alpha]_D = +310°$ beobachtet wurde. Ebenso ergab der erhaltene Linksbenzylidencampher einmal den Wert —262° u. das andere Mal den Wert —130°. Der aktive Benzylidencampher hat aber bekanntlich ein Drehungsvermögen von $\pm 430°$. Die Beobachtung, daſs für die durch Spaltung erhaltenen Krystalle ungleiche und kleinere Werte ermittelt wurden, erklärt Vf. damit, daſs in einem und demselben Krystall der Rechts- und Linksbenzylidencampher nicht racemisiert in veränderlichen Verhältnissen vorkommen können. Wenn dieses der Fall ist, so müſste z. B. ein Linkskrystall das Aufhören der Übersättigung einer Lsg. der Rechtskrystalle bewirken können. Dieses wurde in der That durch den Vers. bestätigt.

Auch einige beim Bestimmen des F. der Krystalle beobachtete Erscheinungen scheinen diese Annahme zu bestätigen. Die Rechts- und Linkskrystalle begannen

bei 78° (F. des racemischen Benzylidencamphers) zu schm. und schmolzen definitiv bei 82°, 85° und 90°. Einige Krystalle schmolzen glatt bei 96° (F. des aktiven Benzylidencamphers). Künstliche Gemische von Rechts- und Linksbenzylidencamphern zeigten übrigens dieselben Erscheinungen beim Schmelzen. Nach den obigen Darlegungen könnte man die Pseudoracemie und die wirkliche Racemie als rein krystallographische Erscheinungen betrachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 510 bis 513. [19/2.*] Nancy. Univ.-Lab.) HESSE.

G. Blanc, *Über einige Amine, welche den Campherkern enthalten.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 107—14. 20/2. Paris. Fakultät der Wiss. — C. **1900**. I. 347.) HESSE.

P. Duden, *Über die Benzolsulfamide primärer Basen und die Benutzung der Hinsberg'schen Reaktion zu Konstitutionsbestimmungen.* Die Frage, ob das Verhalten der Amine gegen Benzolsulfochlorid (die HINSBERG'sche Rk.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2961; LIEBIG's Ann. **265**. 180; C. **90**. II. 876; **91**. II. 751) ein sicheres Mittel bietet, um über das Vorliegen einer primären, sekundären oder tertiären Base zu entscheiden, ist in letzter Zeit von verschiedenen Forschern (SSOLONINA, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 460; C. **99**. II. 867; MARCKWALD, Ber. Dtsch. chem Ges. **32**. 3512; C. **1900**. I. 287; vgl. auch die folgenden drei Reff.) studiert worden. Als der Vf. die Rk. zur Diagnose des Camphenamins (vergl. das folgende Ref.) als primäre oder sekundäre Base verwerten wollte, fand er, dafs dieses Amin ein in verd. Alkali unl. Benzolsulfamid liefert, während sein sonstiges Verhalten auf die Ggw. einer NH_2-Gruppe schliefsen läfst. Er wurde hierdurch veranlafst, eine systematische Unters. über das *Verhalten des Benzsulfoäthylamids, -heptylamids, -camphenamids* und *-camphylamids* (einer um zwei H-Atome reicheren Base, als das Camphenamid, welche ganz sicher primär ist) *gegen Alkali* von verschiedener Stärke anzustellen. Seine Ergebnisse sind im wesentlichen die folgenden: Die Benzolsulfamide zeigen sehr starke graduelle Unterschiede in ihrem Säurecharakter; die Derivate kohlenstoffreicher Amine können ganz oder fast ganz neutral gegen Alkali sein. Während die Benzolsulfamide des Methylamins, Äthylamins, Anilins etc. schon von Normalnatronlauge fast quantitativ in das Na-Salz verwandelt werden, ist das Heptylaminderivat noch in 11%iger überschüssiger Lauge fast unl., und kann das Camphylaminbenzolsulfonat noch aus 14%ig. NaOH quantitativ ausgeäthert werden. — Da demnach die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen ist, dafs die Benzolsulfamide gewisser primärer Amine mit wss. Alkali überhaupt keine Salze bilden werden, so wird man die Resultate der HINSBERG'schen Rk. immer durch das Verh. der Amine gegen Jodmethyl, salpetrige S. etc. zu kontrollieren haben. — Für die Annahme, dafs die in Alkali wl. Benzolsulfamide Pseudosäuren, $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot R \longleftrightarrow C_6H_5\cdot S{<}^{O}_{OH}(:N\cdot R)$, seien, welche erst durch sehr starkes Alkali in die acide Form umgelagert werden, bezw. in dieser Form existenzfähig sind, hat die experimentelle Prüfung keine Anhaltspunkte ergeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 477—81. 26/2. [31/1.] Chem. Institut der Univ. Jena.) STELZNER.

P. Duden und **A. E. Macintyre**, *Über das Vinylamin der Camphergruppe.* Das *Aminoborneol* (I.), welches durch Reduktion des Aminocamphers entsteht, liefert mit PCl_5 das *m-Chlorcamphanamin* (II.); letzteres ergiebt beim Übergiefsen mit

I. $C_8H_{14}{<}^{CH\cdot NH_2}_{CH\cdot OH}$ II. $C_8H_{14}{<}^{CH\cdot NH_2}_{CH\cdot Cl}$ III. $C_8H_{14}{<}^{C\cdot NH_2}_{CH}$

NaOH das *Camphenamin* (III.). — Dafs dieses Amin die angegebene Formel und nicht etwa eine der isomeren IV. oder V. besitzt, folgt aus seinem Verhalten: es ist

ungesättigt gegenüber alkal. $KMnO_4$-Lsg.; die Molekularrefraktion weist auf eine Äthylenbindung hin; zur B. des Jodmethylats werden drei Methylgruppen aufgenommen; mit Benzaldehyd reagiert es in äquimolekularer Menge. Trotzdem ist das Benzolsulfocamphenamid, $C_{16}H_{21}O_2NS$ — rhombische Tafeln aus Ä.-Lg., F. 95—96° —, in überschüssigem Normalalkali so gut wie unl.; aus 6—7%iger überschüssiger Lauge scheidet sich das wl. Na-Salz als dicker Nadelfilz ab. Doch ist der in Lsg. verbleibende Teil dieses Salzes so stark hydrolytisch gespalten, dafs durch Ausschütteln mit Ä. unter Lsg. des Na-Salzes das freie Sulfamid fast quantitativ zurückerhalten werden kann (vergl. das folgende Ref.). Da das Camphenamid, über welches dem-

IV. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\\ |\\ CH\end{matrix}>NH$ V. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:NH\\ |\\ CH_2\end{matrix}$ VI. $\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}>NH$

nächst in den „Annalen" ausführlich berichtet werden soll, sich als völliges Analogon des *Vinylamins*, $CH_2:CH\cdot NH_2$ (GABRIEL, STELZNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2929; C. **96**. I. 95) erwiesen hat, so sind die Vff. der Ansicht, dafs die von HOWARD und MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2036; C. **99**. II. 365) für diese Base, welche ebenfalls ein in verd. Alkali unl. Benzolsulfamid ergiebt, vorgeschlagene Formel VI. noch nicht als erwiesen anzusehen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 481—83. 26/2. [31/1.] Chem. Inst. der Univ. Jena.) STELZNER.

P. Duden, *Über eine zur Demonstration geeignete Erscheinung des chemischen Gleichgewichts.* Die Na-Salze der Benzolsulfamide des Camphen-, Heptyl- und Camphylamins sind in alkal. Fll. nahezu unl., während der gel. bleibende Anteil sehr weitgehend hydrolytisch gespalten und das freie Sulfamid in Ä. sll. ist. Das Zusammentreffen dieser Eigenschaften bringt es mit sich, dafs die alkal. Suspension dieser Salze beim Durchschütteln mit Ä. sich völlig klärt, weil letzterer — scheinbar wie eine S. wirkend — die Gesamtmenge der Salze in kurzer Zeit völlig zerlegt und das freie Sulfamid herauslöst. Die Erscheinung, welche nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts ohne weiteres verständlich ist, wird beim Benzolsulfocamphylamid am besten in überschüssiger 10%-iger, beim entsprechenden Camphenaminderivat in 6—7%iger Natronlauge demonstriert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 483—84. 26/2. [31/1.] Chem. Inst. der Univ. Jena.) STELZNER.

Richard Willstätter u. **Rudolf Lessing**, *Über Benzolsulfamide primärer Basen.* Für die Trennung u. Konstitutionsaufklärung gewisser Amine der Terpengruppe scheint die HINSBERG'sche Rk. (vgl. die 3 voranstehenden Reff.) nicht brauchbar zu sein, denn es hat sich herausgestellt, dafs die Benzolsulfosäurederivate des Dihydrocarvylamins und Dihydroeucarvylamins, zweier sicherlich primärer Basen, in Alkali unl. sind, bezw. dafs diese Körper auch in konzentrierteren Laugen keine Spur von Alkalisalzen bilden. — *Benzolsulfodihydrocarvylamid*, $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_{17}$. Nädelchen aus Lg.; F. 132°; unl. in W.; sll. in A., Ä., Aceton. — *Benzolsulfodihydroeucarvylamid*, $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_{17}$. Quadratische und längliche Täfelchen; F. 103 bis 105°; unl. in W.; sll. in A., Ä., Aceton, Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 557—59. 26/2. [15/2.] Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

J. Addyman Gardner, *Notiz über die Bromderivate der Pyrocamphensäure.* Ein Wasserstoffatom in der Pyrocamphensäure kann leicht durch Brom ersetzt werden, durch Einw. des Halogens bei Ggw. von Phosphor. Zwei SS. von der Formel $C_9H_{13}BrO_4$ entstehen so und werden vorläufig *α*- und *β-Brompyrocamphensäure* genannt. Diese SS. können dargestellt werden entweder durch Behandeln von Pyrocamphensäure mit Phosphorpentachlorid und darauffolgendes Erwärmen mit Brom oder durch Mischen der S. mit amorphem Phosphor und Zusatz der berechneten

für 1 und 2 ist noch streitig.) Die zu ihnen gehörigen Alkohole sind: 1. Dulcit, 2. Mannit, 3. Sorbit. Vf. untersuchte das Verhalten dieser Alkohole und fand, daſs sie nach der Leichtigkeit ihres Erscheinens im Harn den zugehörenden Hexosen gleichgeordnet sind. Mannit u. Dulcit tragen nichts oder nicht viel zur Glykogenbildung bei; wenn man den nicht so fern liegenden Gedanken hat, daſs das Glykogen eine Stufe ist, welche ein Kohlehydrat überwinden muſs, um oxydiert werden zu können, so muſs man vermuten, daſs sie in reichem Maſse im Harn wieder erscheinen müssen. Das ist thatsächlich der Fall, denn vom Mannit erscheinen 40 %, vom Dulcit 60 %. Vf. hat Verss. mit Mannit am Menschen ausgeführt. Der genannte A. verhielt sich dabei wie Dextrose beim Diabetiker. — Die Pentacetylgalaktose zeigte sich betreffs ihrer Oxydierbarkeit der Galaktose bei gröſseren Dosen überlegen und letztere etwas mehr geneigt, in den Harn überzugehen, als jene, ohne daſs das Acetylderivat zur Glykogenbildung beiträgt. Es könnte sein, daſs die Pentacetylgalaktose gar nicht etwa in Essigsäure und Galaktose zerlegt wird, sondern daſs ihr Mol. „irgendwo, in ganz besonderer Art zerbrochen wird." (Centr.-Bl. f. inn. Med. **21**. 177—89. 17/2. Breslau.) PROSKAUER.

Berthelot, *Untersuchungen über die Isomerie der Sulfocyanverbindungen.* Vf. bestimmte die Verbrennungswärmen einiger Verbb. dieser Reihe: *Sulfocyansäuremethylester*, C_2H_3NS: Kp_{770}. 130°, Verbrennungswärme für 1 g: 6185,5 cal., Mol. Verbrennungswärme: 452,1 Cal. (konst. Vol.), 453,1 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme aus den Elementen: — 19,9 Cal. — Nach JOANNIS ist die Bildungswärme der gel. Sulfocyansäure: — 18,5 Cal. Die Substitution von H durch CH_3 absorbiert also auch hier, wie in den anderen Fällen, wo der N am C gebunden ist, Wärme. — *Isosulfocyansäuremethylester*, C_2H_3NS: Verbrennungswärme für 1 g: 6061,1 cal., Mol. Verbrennungswärme: + 441,6 Cal. (konst. Vol.), + 442,6 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: — 9,4 Cal. (fest). Bei der Umwandlung des Sulfocyansäuremethylesters in den Isosulfocyansäuremethylester findet also eine Entw. von + 10,5 Cal. statt. — *Sulfocyansäureäthylester*, C_3H_5NS: Kp. 143°, Verbrennungswärme für 1 g: 7037,6 cal. bis 7043,6 cal. Mol. Verbrennungswärme: + 612,5 Cal. (konst. Vol.) + 613,8 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme: 17,25 Cal. — *Isosulfocyansäureäthylester*, C_3H_5NS: Kp_{765}. 131,5—132°, Verbrennungswärme für 1 g: 6934,5 cal. bis 6922,8 cal. Mol. Verbrennungswärme: + 602,8 Cal. (konst. Vol.), + 604,1 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme: — 7,6 Cal. Die Umwandlung des Sulfocyansäureäthylesters in die isomere Verb. entspricht also einer Entw. von + 9,6 Cal. — *Isosulfocyansäurephenylester (Phenylsenföl)*, C_7H_5NS: Kp. 221,5° (nicht korr.), Verbrennungswärme für 1 g: 7539,1 cal. bis 7556,8 cal. Mol. Verbrennungswärme: + 1019,0 Cal. (konst. Vol.), + 1020,3 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme aus den Elementen: — 46,5 Cal. Zwischen dem Äthylester und dem Phenylester ist also eine Differenz von — 39 Cal. Zwischen dem Propylester u. dem Benzylester ist die Differenz: — 37,8, was genügend übereinstimmt. — *Isosulfocyansäureallylester (Senföl)*, C_4H_5NS: Kp. 151°. Verbrennungswärme für 1 g: 7376,1 Cal. bis 7395,1 Cal., Mol. Verbrennungswärme: + 731,2 Carl., (konst. Vol.), 732,6 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme: — 41,8 Cal. — *Thiosinamin*, $C_4H_8N_2S$: Verbrennungswärme für 1 g: 6817,4 cal. bis 6809,8 cal., Mol. Verbrennungswärme: + 790,4 Cal. (konst. Vol.), + 781,8 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme: — 6,48 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 441—47. [19/2.*].) HESSE.

Sydney Young und **Emily C. Fortey**, *Notiz über die Refraktion und magnetische Rotation des Hexamethylens.* Das von einem der Vff. aus galizischem Petroleum erhaltene Hexamethylen enthielt, wie sich herausstellte, noch eine kleine Menge Heptan. Es wurde hiervon durch fraktionierte Krystallisation gereinigt und von W. H. PERKIN seine Refraktion und magnetische Rotation bestimmt. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 44. 22/2.) POSNER.

Eugen Bamberger und **Adolf Hill**, *Direkte Oxydation von Jodarylen.* Das *Caro'sche Reagens* (Z. für angew. Ch. **1898**. 845; C. **99**. II. 190), welches Anilin zu Phenylhydroxylamin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1675; C. **99**. II. 190), aliphatische Amine zu Oximen, Benzylamin zu Benzaldoxim u. Benzhydroxansäure oxydiert (über die beiden letzterwähnten Rkk. soll erst später berichtet werden), hat sich als ein vortreffliches Mittel erwiesen, Jodaryle direkt in Jodoaryle überzuführen. Schüttelt man z. B. 99 ccm des Reagens (bereitet aus 56 g Kaliumpersulfat, 60 g konz. Schwefelsäure und 90 g Eis) $2^1/_2$ Stdn. mit 13,1 g *Jodbenzol*, C_6H_5J, auf der Maschine durch, so erhält man 88,4% der Theorie an *Jodobenzol*, $C_6H_5 \cdot JO_2$; seidenglänzende Nädelchen aus W., die bei 238° verpuffen (vgl. WILLGERODT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 358; C. **93**. I. 603). — Analog gab *p-Jodtoluol* das *p-Jodotoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot JO_2$, (Naphtalinartige Blätter vom Verpuffungspunkt 221°) u. *o-Jodtoluol* das *o-Jodotoluol*, $C_7H_7O_2J$ (seidenglänzende, zu Warzen gruppierte Nadeln; Knallpunkt 207°). — Aus *m-Jodtoluol* wurde das noch unbekannte *m-Jodotoluol*, $C_7H_7O_2J$, gewonnen; glänzende Nadeln, die zwischen 214 u. 221° verpuffen; zwl. in sd. W.; erwärmt man die wss. Lsg. mit H_2O_2, so entwickelt sich Sauerstoff u. bildet sich m-Jodtoluol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 533—36. 26/2. [5/2.] Analyt-chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.) STELZNER.

E. Abelous und **E. Gérard**, *Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin durch ein reduzierendes und hydrierendes Ferment des Organismus.* In den früheren Arbeiten (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 56. 164. 1023; C. **99**. II. 344. 443. 445; **1900**. I. 210) haben die Vff. den Nachweis geführt, dafs in den meisten tierischen Organen ein l. Ferment enthalten ist, welches Nitrate in Nitrite verwandeln kann. In der vorliegenden Arbeit zeigen sie, dafs dieses Ferment auch *Nitrobenzol* zu *Anilin* reduzieren kann. Es ergiebt sich das aus folgenden zwei vergleichenden Verss.: Pferdeniere wurde bei 42° in einer Wasserstoffatmosphäre mit dem gleichen Gewicht W. digeriert, 100 ccm des Filtrates mit 40 Tropfen Nitrobenzol und 2 ccm Chlf. versetzt und in einer Wasserstoffatmosphäre eingeschlossen. Ferner wurden 100 ccm Filtrat erst zum Kp. erhitzt und dann mit denselben Substanzen versetzt. Beide Gefäfse wurden dann 48 Stdn. auf 42° erwärmt. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsprod. mit Ä. geschüttelt und der Verdampfungsrückstand der äth. Lsg. durch Behandeln mit Calciumhypochloritlsg. auf Anilin geprüft. Mit nicht gekochtem Filtrat wurde eine positive Anilinrk., mit gekochtem Filtrat keine Anilinrk. beobachtet. Ein klarer chloroformhaltiger Auszug von Pferdeniere kann also Nitrobenzol zu Anilin reduzieren, und zwar ist diese Reduktion die Folge einer Diastasewirkung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 420—22. [12/2.*].) HESSE.

L. Meunier und **A. Rigot**, *Über ein Cuprosalz des Diazoamidobenzols.* Wird eine alkoh. Lsg. von Diazoamidobenzol mit frisch bereitetem Kupferpulver geschüttelt, so entsteht ein brauner Nd., welchem durch Auskochen mit Bzl. ein Cuprosalz der Formel I. entzogen werden kann, zers. bei 270°, unl. in W., A., Ä., Lg., wl. in Bzl. mit gelber Farbe. — *Diazoamidobenzol-p-disulfonsaures Na* giebt ebenfalls beim Schütteln mit Kupferpulver ein rotbraunes Cu-Salz, welches durch k. verd. Essigsäure zers. wird. — *p-Dinitrodiazoamidobenzol* bildet beim Schütteln der alkoh. Lsg. mit Kupferpulver ebenfalls einen Nd. — Leitet man gasförmige HCl in die Lsg. des

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} C_6H_5\cdot N : N\cdot N\cdot C_6H_5 \\ Cu_2 \\ C_6H_5\cdot N : N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{c} C_6H_5\cdot N : N\cdot N(HCl)\cdot C_6H_5 \\ Cu_2 \\ C_6H_5\cdot N : N\cdot N(HCl)\cdot C_6H_5 \end{array}$$

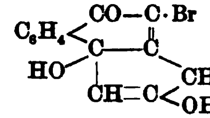
Cuprosalzes des Diazoamidobenzols, so bildet sich eine unbeständige *Verbindung* der Formel II. Nach dieser Formel würde das Amidoradikal gegen Cu sauer u. gegen HCl basisch reagieren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 103—6. 20/2.) HESSE.

gelbrotes, käsiges K-Salz, das durch Zers. mit 15%ig. Schwefelsäure die *Oxy-α-naphtochinonessigsäure* (X.) ergiebt; hellgelbe Blättchen aus W., dicke, gelbe Platten aus

$$\text{IX.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}CO-C-N(C_2H_5)\\ \quad\ \ \| \\ CO-C-C(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\end{matrix}>C\cdot CH_3 \qquad \text{X.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot OH\\ \quad\ \ \| \\ CO-C\cdot CH_2\cdot COOH\end{matrix}$$

verdunstendem A.; F. 206—207°; färbt Wolle gelb. — Na-Salz, $C_{12}H_6O_5Na_2$. — Äthylaminsalz, $C_{12}H_8O_5(NH_2\cdot C_2H_5)_2$. Roter, krystallinischer Nd.; sll. in W. — Bleisalz, $C_{12}H_6O_5Pb$. Ziegelrotes, krystallinisches Pulver. — Methylester, $C_{13}H_{10}O_5$. Hellgelbliche Nadeln aus Methylalkohol; F. 144—145°. — Pb-Salz, $C_{26}H_{18}O_{10}Pb$. — Die Einw. konzz. Alkalien auf die alkoh. Lsg. des Bromnaphtochinonacetessigesters ergiebt eine Verb. von der Zus. des *Acetonylbromnaphtochinons* (XI.), der jedoch wegen ihrer Fluoreszenz u. Ätherifizierbarkeit eine tautomere Formel, vielleicht XII.,

$$\text{XI.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot Br\\ \quad\ \ \| \\ CO-C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$$

XII. 

beizulegen sein dürfte. Gelbe, krystallinische M.; F. unscharf 134°; l. in A. Eg.; fast unlösl. in Benzol; in Alkalien, auch NH_3 und Carbonaten, mit intensiv grüner Fluoreszenz ll.; färbt die Haut, sowie die tierische Faser intensiv gelb, Seide mit grünlicher Fluoreszenz an. — Beim Kochen mit AA. und 15%ig. Schwefelsäure entstehen nicht mehr fluoreszierende Äther. — Monoäthyläther, $C_{15}H_{13}O_3Br$. Blättchen aus Bzl. F. 180°; unl. in k. Soda, in verd. Ätzalkalien mit gelber Farbe l. — Der Methyläther, $C_{14}H_{11}O_3Br$, krystallisiert aus Bzl. in hellgelblichen Prismen, die 1 Mol. Krystallbenzol enthalten, bei 80° verwittern und bei 158° schmelzen.

Läßt man die Einw. der Methylenverbb. auf dihalogenierte Indone und Chinone etwa 24 Stdn. andauern, so werden beide Halogenatome ersetzt; 2,3-Dibrom-α-naphtochinon, $C_{10}H_4O_2Br_2$, liefert mit Malonester hierbei den *α-Naphtochinondimalonsäureäthylester* (XIII.). Gelbe Krystalle aus Bzl.-Lg.; F. 98°; unl. in Soda; l. in Ätzalkalien mit grüner Farbe und vorübergehender Fluoreszenz; Lsg. in A. + etwas Na-Äthylat blau. — Kocht man die alkoh. Lsg. des Esters so lange mit Na-Äthylat, bis sie grün gefärbt erscheint, kühlt dann sofort ab u. fällt mit verd. Schwefelsäure, so erhält man, infolge von vorhergegangener Abspaltung von Alkohol und CO_2, den *α-Naphtochinonisoindondicarbonsäurediäthylester* (XIV.); dunkelgrüne Nadeln mit

$$\text{XIII.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2\\ \quad\ \ \| \\ CO-C\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} \qquad \text{XIV.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}CO-C-CH(CO_2C_2H_5)\\ \quad\ \ \| \\ CO-C-CH(CO_2C_2H_5)\end{matrix}>CO$$

violettem Oberflächenschimmer aus A. — Läßt man auf 2,3-Dibrom-α-naphtochinon je 2 Mol.-Gew. Acetessigester und Na-Alkoholat in A. über Nacht einwirken, so scheidet sich unter Abspaltung von A., CO_2 u. Essigsäure ein roter, krystallinischer Nd. ab, welcher der *Acetonyl-α-naphtochinonessigsäureäthylester* (XV.) sein dürfte;

$$\text{XV.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\\ \quad\ \ \| \\ CO-C\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

rote Nadeln aus A.; F. 155°; besitzt keine sauren Eigenschaften; entsteht auch durch 10 Min. andauerndes Kochen von 2,3-Dichlornaphtochinon mit stark überschüssigem Natriumacetessigester.

In ihrer Wirkung auf halogenierte Indone und Chinone reihen sich den Methylenverbb. auch *Aceton* u. *Acetophenon* an; in diesen Substanzen hat also ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch die Bindung der letzteren an Carbonyl bereits

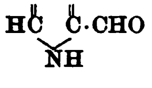
leichte Beweglichkeit erlangt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 566—78. 26/2. [12/2.*] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) Stelzner.

A. G. Perkin, *Apiin und Apigenin. II. Theil. Notiz über Vitexin.* Bei der Einw. von Salpetersäure unter verschiedenen Bedingungen auf Apigenin wurden vier Nitroderivate erhalten: *Mononitroapigenin*, $C_{15}H_9O_5NO_2$. Orangegelbe Nadeln, F. ca. 302°, etwas l. in A. *Trinitroapigenin* (a), $C_{15}H_7O_5(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln, F. ca. 296°. *Trinitroapigenin* (b). Gelbe Nadeln, F. 245—246°, und *Tetranitroapigenin*, $C_{15}H_6O_5(NO_2)_4$. Fast farblose Nadeln, F. 243—244°. Mit Ausnahme des ersten sind sie wl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Bei der Darst. der Mononitroverb. wurde als Zersetzungsprod. *Dinitro-p-hydroxybenzoësäure* erhalten, ein neuer Beweis dafür, dafs Apigenin nicht eine Katecholgruppe enthält. Tetranitroapigenin scheint identisch zu sein mit der Verb. $C_{15}H_6O_5(NO_2)_4$, die aus Vitexin erhalten wurde (J. Chem. Soc. London **73**. 1026; C. **99**. I. 127), u. da die Zersetzungsprodd. der beiden Farbstoffe identisch sind, mufs Vitexin ein Derivat des Apigenins sein. Die Formeln $C_{21}H_{20}O_{10}$ und $C_{21}H_{13}O_{10}(C_2H_3O)_7$ für Vitexin und Acetylvitexin sind jetzt gesichert, und es scheint, dafs das Vitexin ein beständiges Glucosid des Apigenins ist, u. dafs ähnlich Scoparin ein Glucosid eines Luteolinmethylesters ist.

Apiin, $C_{27}H_{32}O_{16}$, das Glucosid des Apigenins, das in Apium petroselinum vorkommt, wird durch verd. Salpetersäure nicht in Nitroapigenin übergeführt, sondern in *Nitroapigetrin*, $C_{21}H_{21}O_{11}NO_2$. Gelbes, krystallinisches Pulver, wl. in den gewöhnlichen Solvenzien. Dasselbe ist die Nitroverb. eines neuen Glucosids, *Apigetrin*, welches sich vom Apigenin dadurch unterscheidet, dafs es nur eine Zuckergruppe enthält. Durch längeres Erwärmen mit verd. Salzsäure liefert es das oben erwähnte Mononitroapigenin. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 44—45. 22/2.) Posner.

A. G. Perkin, *Die gelben Farbstoffe verschiedener Tanninarten.* Der Farbstoff der Blätter von Arctostaphylos uva-ursi u. Hämatoxylon Campeachianum ist *Quercetin*, und dies wird von einer zweiten Substanz, wahrscheinlich *Myricetin*, begleitet, welche die grüne Farbe der alkal. Lsg. hervorbringt. Auch *Gallusgerbsäure* kommt in letzteren Blättern vor. Die Blätter von Rhus metopium enthalten *Gallotannin*, *Myricetin* und eine Spur von *Quercetin*, aber Rhus cotinus und Rhus rhodanthema ist frei von Farbstoff. Die geringe Löslichkeit von Acetylmyricetin und Dibromquercetin ist für die Trennung von Myricetin und Quercetin benutzt worden. Die Blätter von Robinia pseudacacia enthalten einen schwachen Farbstoff, *Acacetin*, $C_{16}H_{12}O_5$, der eine *Acetylverbindung*, $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, liefert (farblose Nadeln, F. 195—198°) und beim Schmelzen mit Alkali Phloroglucin, p-Hydroxybenzoësäure und etwas Protokatechusäure giebt. Acacetin enthält eine Methoxylgruppe, durch deren Entfernung ein Farbstoff $C_{15}H_{10}O_5$ entsteht, der die Rkk. des Apigenins giebt. Wahrscheinlich ist es *Apigeninmonomethyläther*. Die Blätter von Myrica gale und Coriaria myrtifolia enthalten beziehungsweise Myricetin und Quercetin. Obwohl zwischen den Gerb- und Farbstoffen derselben Pflanze oft Verwandtschaft existiert, giebt es keine Regeln dafür. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 45. 22/2.) Posner.

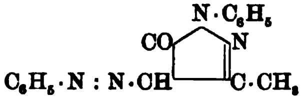
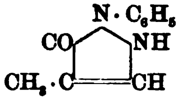
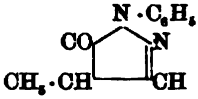
Eug. Bamberger u. **G. Djierdjian**, *Über den Pyrrolaldehyd.* Pyrrol, welches sich, wie bekannt, in mancher Beziehung den Phenolen ähnlich verhält, läfst sich der Reimer'schen Rk. unterziehen. Durch 15-stündiges Durchrühren von 10 g desselben mit 35 g $CHCl_3$, 40 g Ätzkali und 1200 g W. bei 50—55° wurde — bisher allerdings in nur mäfsiger Menge — der *α-Pyrrolaldehyd* (s. Formel) gewonnen;



rhombische, stark lichtbrechende, büschelförmig angeordnete, oft mehrere cm lange Prismen aus PAe.; F. 45°; farb- und geruchlos; in W. und organischen Solvenzien, mit Ausnahme von k. PAe, ll.; für sich und mit Wasserdampf flüchtig; färbt den mit alkoh. Salzsäure getränkten Fichtenspan rot, doch viel schwächer als Pyrrol; $HgCl_2$ fällt

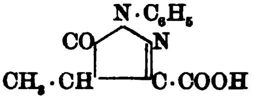
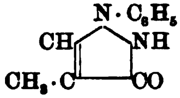
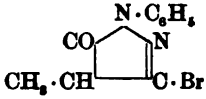
auch in h. W. wl. Flocken. — Der Pyrrolaldehyd scheint mit dem Benzaldehyd nur wenig Ähnlichkeit zu besitzen; er oxydiert sich weder an der Luft, noch rötet er fuchsinschweflige S.; mit letzterer giebt er vielmehr einen weifsgelben, voluminösen Nd., der sich in Ätzlaugen mit schwach rötlicher Farbe l. u. durch SS. in citronengelben Flocken wieder abgeschieden wird; Mineralsäuren färben die wss. Lsg. des Aldehyds gelb und allmählich braun; beim Kochen tritt rasch Verharzung ein; SO_2 färbt die wss. Lsg. innerhalb $1^1/_2$—2 Tagen tief dunkelrot. — Bisulfitverb., $C_4H_4N \cdot CH(OH) \cdot SO_3Na$; atlasglänzende Blättchen; ll. in h. W. — Oxim, $C_4H_4N \cdot CH : N \cdot OH$. Seideglänzende Nadeln; F. 164,5°; sll. — Phenylhydrazon, $C_4H_4N \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Glänzende, weifse Nadeln aus Lg.; F. 139—139,5°; sll. in Å., A., Chlf., Bzl. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_4H_4N \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 . NO_2$. Fällt aus wss. (auch sehr verdd.) Lsgg. als roter, feinnadlig verfilzter Nd. aus; diamantglänzende, schwarzrote Nadeln mit sehr intensivem, stahlblauem Oberflächenschimmer aus Xylol; F. 182,5 bis 183°; wl. in k. Xylol, W.; swl. in CCl_4, sonst ll.; wird von verd. Natronlauge unter Salzbildung mit intensiv violettroter Farbe leicht aufgenommen; die Lsgg. in A., Holzgeist, Eg. u. Essigester sind tief dunkelrot, diejenigen in Xylol, CCl_4, $CHCl_3$ und Å. dagegen bräunlichgelb gefärbt; die $CHCl_3$-Lsg. hellt sich beim Erhitzen merkbar auf, um beim Erkalten wieder dunkler zu werden. — Ähnliche, anscheinend mit dem Dissociationsvermögen der Solvenzien zusammenhängende Erscheinungen wurden auch bei zahlreichen anderen *p-Nitrophenylhydrazonen* festgestellt; besonders auffällig ist das Verh. des *o-Aminobenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazons*; dasselbe l. sich in A. mit tief orangeroter, in Xylol dagegen mit hellcitronengelber Farbe. — Ähnlich verhält sich das *p-Nitrophenylhydrazon des Diacetyls*, $CH_3 \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$; orangegelbe, schwach blau schimmernde, seidenglänzende Nädelchen; F. 229,5—230,5°; zwl. in A., Bzl.; Lsg. in h. A. orangerot, in k. weingelb, auf Zusatz von Alkali tief karmoisinrot. — Mittels $KMnO_4$ läfst sich der Pyrrolaldehyd unter gewissen Bedingungen zur *Pyrrol-α-carbonsäure*, $C_4H_4N \cdot COOH$ (CIAMICIAN, SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1150) oxydieren; stark glänzende, elektrische Blättchen aus W., die bei 208,5° sich unter lebhaftem Aufschäumen und B. eines nadligen Sublimats zers. — Methylester. Glänzende Nadeln aus PAe.; F. 73°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 536—42. 26/2. [5/2.] Analyt.-chem. Lab. d. Polytechnikums. Zürich.) STELZNER.

Fr. Fichter, Joseph Enzenauer und Emil Uellenberg, *Über das 1-Phenyl-4-methylpyrazolon.* Erwärmt man *Citradibrombrenzweinsäure* mit (3 Mol.-Gew.) Phenylhydrazin in wss. Lsg., so entwickelt sich lebhaft CO_2, und fällt, unter gleichzeitiger Bildung von etwas Brommethakrylsäure, ein gelbroter Nd. aus, welcher sich mittels Bzl. in geringe Mengen eines roten l. Azokörpers und in einen farblosen Rückstand trennen liefs. Der Azokörper krystallisierte aus A. in roten, glänzenden Nädelchen vom F. 155—156° u. erwies sich als identisch mit dem *1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol* (I.) von KNORR (LIEBIG's Ann. **238**. 183; C. **87**. 895); seine

I.  II.  III. 

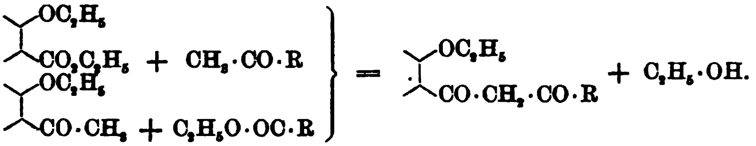
Entstehung ist auf eine intermediäre B. von *β*-Bromkrotonsäure, $CH_3 \cdot CBr : CH \cdot COOH$, zurückzuführen; welche dann mit Phenylhydrazin in derselben Weise reagierte, wie der *β*-Chlorkrotonsäureester (AUTENRIETH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1657; C. **96**. II. 420). — Der in Bzl. unl. Teil des Reaktionsprod. besteht aus *1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon* (II., bezw. III.); glänzende Nadeln aus A.; F. 210°; beständig gegen SS. und Alkalien und in beiden Ll.; aus konz. NaOH scheidet sich das Na-

Salz schön krystallisiert ab; durch Verdünnen oder Neutralisieren der sauren Lsgg. fällt das Pyrazolon unverändert wieder aus. Die Konstitution desselben ergab sich aus seiner Verschiedenheit vom technischen 1-Phenyl-3-methylpyrazolon und von LEDERER's 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon, ferner aus seiner B. beim Destillieren der *1-Phenyl-4-methylpyrazolon-3-carbonsäure* (IV.) von W. WISLICENUS und ARNOLD, deren Ester aus Methyloxalessigester und Phenylhydrazin erhältlich ist (LIEBIG's Ann. **246**. 331; C. **88**. 1114). — Daſs bei der B. des 1-Phenyl-4-methylpyrazolons *Brommethakrylsäure*, $CH_2 \cdot C(COOH):CH \cdot Br$, als Zwischenprodukt anzunehmen ist, geht daraus hervor, daſs der Ester dieser S. mit Phenylhydrazin bei 120—130° das gleiche Pyrazolon liefert, während allerdings hierbei in überwiegender Menge das isomere *1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon* (V.) entsteht; glänzende Nädelchen aus A.; F. 145°. — Das 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon reagiert nicht mit salpetriger S. oder Diazobenzol und giebt mit Oxydationsmitteln kein Pyrazolblau. In Eg. bromiert, geht es in *1-Phenyl-4-methyl-3-brom-5-pyrazolon* (VI.) über; glänzende Nadeln aus

IV. 
V. 
VI. 

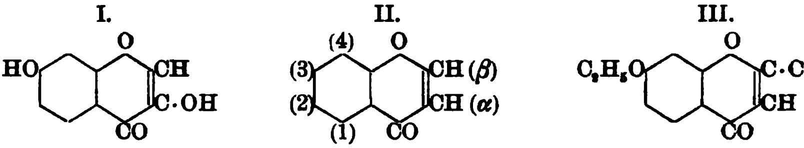
A.; F. 242°. — Durch Erwärmen mit Benzaldehyd und alkoh. Salzsäure liefert es *4-Benzylidenbis-1-phenyl-4-methylpyrazolon*, $C_{27}H_{24}O_2N_4$; undeutlich krystallinisches Pulver aus A.; F. 216—225° unter Zers. — Das 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon reagiert ebenfalls nicht mit Diazobenzol; beim Erwärmen mit mäſsig verd. Salpetersäure wandelt es sich in ein *Nitro-1-phenyl-4-methyl-3-pyrazolon*, $C_{10}H_9O_3N_3$, um; gelbliche, glänzende Nädelchen aus A.; F. 124°. — Bei der Einw. von h. Essigsäureanhydrid wird die NH-Gruppe acetyliert; das *1-Phenyl-2-acetyl-4-methyl-3-pyrazolon*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, scheidet sich aus A. in glänzenden Blättchen vom F. 167° ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 494—99. 26/2. [Februar.] Univ.-Lab. Basel.) STELZNER.

M. Bloch und **St. v. Kostanecki**, *Über das β-Methyl-3-oxypheno-γ-pyron* (*β-Methyl-3-oxychromon*). Das von SCHALL und DRALLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3009; C. **88**. 1549) erhaltene Oxydationsprod. $C_9H_6O_4$ des Brasilins haben FEUERSTEIN und v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1024; C. **99**. I. 1132) als *3-Oxypheno-γ-pyronol* (I) angesprochen; den *Diäthyläther*, $C_{13}H_{14}O_4$, erhielten die genannten Autoren inzwischen in Gestalt langer Spieſse vom F. 125°, die sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz l. und beim Kochen mit Na-Alkoholat *Diäthylfisetol*, $(C_2H_5O)^4(HO)^2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$, vom F. 42—44° und Ameisensäure ergaben. — Zu Analogen des 3-Oxypheno-γ-pyrenols scheint man allgemein durch Einw. von HJ auf o-Äthoxy-β-diketone vom Typus $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ gelangen zu können, welch letztere durch Einw. von Natrium auf Gemische von o-Äthoxysäureestern und Ketonen, bezw. von o-Äthoxyketonen und Säureestern erhältlich sind (vgl. die Chrysin-Synthese von EMILEWICZ, v. KOSTANECKI u. TAMBOR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2448; C. **99**. II. 715):



Da sich auf diesem Wege voraussichtlich eine groſse Anzahl von Derivaten des *Pheno-γ-pyrons* (II) erhalten lassen wird, so schlagen die Vff. für diese Verb., welche ihrer Konstitution nach eine Mittelstellung zwischen dem γ-Pyron und dem Xanthon

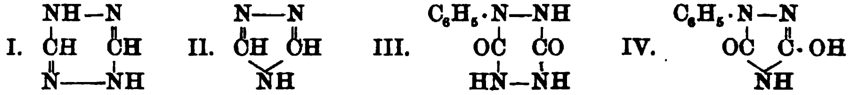
einnimmt, den bequemeren Trivialnamen „*Chromon*" vor. — Aus *Resacetophenondiäthyläther*, $(C_2H_5O)_2^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$, und Essigester, $CH_3 \cdot COOC_2H_5$, entsteht unter dem Einflufs metallischen Natriums das *2,4-Diäthoxy-ω-acetoacetophenon*, $(C_2H_5O)_2^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$; Prismen aus verd. A.; F. 90°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot. Kocht man dieses Diketon 2—3 Stunden mit konz. HJ, so liefert es ein Prod., dessen alkaliunl. Teil aus *β-Methyl-3-äthoxychromon* (III) besteht;



seideglänzende, breite, flache Spiefse aus verd. A.; F. 123—124°; die farblose Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert schön violettblau; die Spaltung mit Na-Alkoholat ergiebt Resacetophenonmonoäthyläther und Essigsäure. — Der alkal. Auszug des Reaktionsprod. gab beim Ansäuern einen aus β-Methyl-3-oxychromon und Resacetophenon bestehenden Nd., aus welchem sich durch sd. Bzl. das letztere entfernen liefs. — Das *β-Methyl-3-oxychromon*, $C_{10}H_8O_3$, erhält man in reiner Form durch mehrstündiges Kochen des Äthyläthers (III) mit konz. HJ; Krystallkrusten aus verd. A., welche aus mkr., kurzen und dicken Prismen bestehen; F. 249—250°; die farblose Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert blauviolett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 471—76. 26/2. [29/1.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

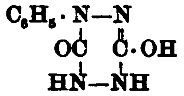
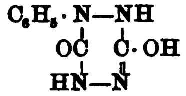
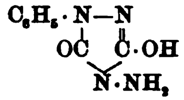
Walther Löb, *Über die elektrolytische Darstellung indulinartiger Farbstoffe.* Vorläuf. Mitteilung. Während SZARVASY (Proceedings Chem. Soc. **15**. 194; C. **99**. **II**. 1113) durch Elektrolyse von geschmolzenem Anilinchlorhydrat an der Anode Induline erhielt, hat der Vf. ähnliche Prodd. an der Kathode durch Rd. einer Lsg. von aromatischen Nitrokörpern mit aromatischen Basen in rauchender Salzs. von D. 1,19 bei Zimmertemperatur erhalten. Das zunächst aus dem Nitrokörper entstandene Reduktionsprod. bildet mit dem Amine Kondensationsprodd., die den Indulinen sehr ähnlich, aber wahrscheinlich nicht mit ihnen identisch sind. — Bei der Rd. des p-Nitrophenols in rauchender Salzs. entsteht als Schlufsprod. Dianilinochinonanil in guter Ausbeute. (Z. f. Elektrochemie **6**. 441—42. 22/2.) BODLÄNDER.

M. Busch und **C. Heinrichs**, *Umwandlung von Tetrazin- in Triazolderivate* Wie HANTZSCH und SILBERRAD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 58; C. **1900**. I. 456) gefunden haben, wird das Hydrotetrazin (I.) von salpetriger S. in 1,2,4-Triazol (II.) umgewandelt; die Vff. beobachteten ein analoges Verhalten bei dem Monophenylurazin (III.), welches sich durch N_2O_3 in das Phenylurasol (IV.) überführen läfst.

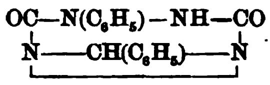
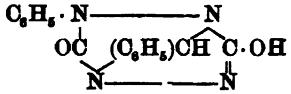


Zu dem Phenylurazin gelangten sie durch Umsetzung des Carbonylchlorids des Phenylcarbazinsäureäthylesters, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot Cl) \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$ (STERN, J. pr. Chem. [2] **60**. 238; C. **99**. II. 663) mit Hydrazin und Abspaltung von A. aus dem so gewonnenen Phenylcarbacidcarbonsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot NH_2) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Da das Phenylurazin sich wie eine einbasiche S. verhält, u. sein Methyläther keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, so sind neben III., für dasselbe auch die tautomeren Formeln V. und VI. in Betracht zu ziehen, von welchen letztere als die

richtige anzusehen sein dürfte, da der Körper keine Neigung zeigt, in eine Azoverb. überzugehen. — Seiner Bildungsweise nach hätte das Phenylurazin auch das Aminourazol VII. sein können, um so mehr, als es mit Benzaldehyd unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O u. B. einer Benzalverb. reagiert; da aber weder das Phenylurazin, noch dessen Methyläther (X.) basische Eigenschaften aufweisen, so ist die Annahme einer NH_2-Gruppe in diesen Substanzen höchst unwahrscheinlich. — Für die Darst. des *Phenylcarbazinsäureäthylesters*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$, ist die von HELLER (LIEBIG's Ann. **263**. 278; C. **91**. II. 468) gegebene Vorschrift wenig geeignet; man gewinnt die Verb. dagegen in vorzüglicher Ausbeute, wenn man den Chlorkohlensäureester auf das Phenylhydrazin in wss. Lsg. bei Ggw. von Pyridin einwirken läfst; wendet man hierbei mehr als die äquimolekulare Menge Ester an oder setzt zu wenig Pyridin hinzu, so erhält man den *Phenylhydrazino-α-β-dicarbonsäureester*, $C_6H_5 \cdot N(CO_2C_2H_5) \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$ (RUPE, LABHARDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 14; C. **99**. I. 490), welcher in Lg. weit leichter l., als der Monocarbonsäureester. — Die Einw. von Phosgen auf letzteren führt, wenn der Ester im Überschufs vorhanden ist, zum *Diphenylcarbaziddicarbonsäureäthylester*, im entgegengesetzten Falle, den Angaben STERN's entsprechend, zum Carbonylchlorid des Phenylcarbazinsäureäthylesters. Zur Darst. des Carbohydrazids, $CO[N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5]_2$, läfst man in eine sd. Lsg. von 10 g Carbazinsäureester in Bzl. 20 g käufliche Phosgenlsg. eintropfen; Nädelchen aus Lg.; F. 194°; ll. in A., Bzl., Ä., schwerer in Lg.; unl. in W. — Dafs diesem Körper nicht die isomere Formel $C_6H_5.N(NH \cdot CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot N(CO_2C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, zukommt, ist aus der Erfahrung zu folgern, dafs β-acylierte Hydrazine einen weiteren Säurerest in α-Stellung aufnehmen, und ferner daraus, dafs der *α-Methylphenylhydrazin-β-carbonsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$ (aus α-Methylphenylhydrazin und Chlorkohlensäureäthylester in Ä. bei Ggw. von Pyridin; Nadeln aus Lg.; F. 50°; ll., aufser in Gasolin und W.) nicht mehr mit $COCl_2$ reagiert. — Zur Gewinnung des *Phenylcarbazinsäureäthylester-α-carbonylchlorids*, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot Cl) \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$, erwärmt man eine 20%ige Lsg. von Phosgen in Toluol (60—70 g) u. fügt,

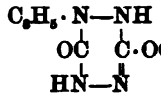
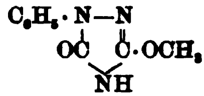
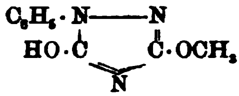
V.  VI.  VII. 

sobald die Gasentw. heftig zu werden beginnt, unter stetem Umschütteln eine h. Lsg. von Phenylcarbazinsäureester (10 g) in Bzl. innerhalb weniger Minuten zu. Vermischt man eine konz. alkoh. Lsg. dieses Chlorids mit der doppeltmolekularen Menge Hydrazinhydrat (50%ige wss. Lsg.) und verdampft zur Trockne, so restiert ein aus salzs. Hydrazin, Monophenylcarbazidcarbonsäureäthylester u. Monophenylurazin bestehendes Gemenge, welches, da die Verbb. sich nicht gut trennen liefsen, mit Alkali behandelt wurde. Aus der alkal. Lsg. fällen SS. das *Phenylurazin* (VI.) in Prismen; phtalsäureanhydridähnliche Nadeln aus W., glänzende Blättchen aus A.; F. 244—245°;

VIII.  IX. 

wl. in Bzl., Ä.; fast unl. in Lg.; nicht basisch. — K- und Na-Salz, $C_8H_7O_2N_4Na + 4H_2O$, glänzende Nadeln; ll. in W.; unl. in konzz. Ätzlaugen. — Giebt mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat bei einstündigem Kochen die Triacetylverb., $C_8H_5O_2N_4(COCH_3)_3$; Blättchen aus A.; F. 128°; l. in A., Bzl., Eg.; swl. in W., Lg. — Durch kurzes Erhitzen mit Benzaldehyd in konz. alkoh. Lsg. entsteht die Benzalverb. $C_{15}H_{12}O_2N_4$, welcher eine der Formeln VIII. oder IX. zu geben sein dürfte; glänzende Blättchen aus A.; F. 175°; ll. in A., Ä., Bzl.; l. in verd. NaOH; wird von

verdd. Mineralsäuren in die Komponenten gespalten. — Fügt man zu einer gekühlten Lsg. des Phenylhydrazins in 80%iger Essigsäure in wenig W. gel. $NaNO_2$, so entsteht das bei 262° schm. *Phenylurazol* (IV.) mit den von PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2330; C. **88**. 1115) angegebenen Eigenschaften. — Durch Erhitzen der Verb. VI. mit äquimolekularen Mengen KOH und CH_3J in wenig verd. Methyl-

X.  XI.  XII. 

alkohol erhält man den *Phenylurazinmethyläther* (X.); derbe Prismen oder aus W. zu farnblattähnlichen Gebilden angeordnete Krystalle; F. 135—136°; gut l. in A., Bzl., W.; sehr empfindlich gegen Alkali. — Wird von salpetriger S. in den *Phenylurazolmethyläther* (XI. oder XII.) übergeführt; glänzende Blättchen aus Bzl.; F. (unscharf) 182—185°; ll. in A., schwerer in Bzl., Ä., W.; fast unl. in Lg.; ll. in ätzenden und kohlensauren Alkalien. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 455—63. 26/2. [31/1.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

C. Paal, *Über Glutinpeptonbrom- und -jodhydrat.* Die HBr- und HJ-Salze des Glutinpeptons, welche LEVITES (S. 427) mit Gelatine erhalten hat, haben Vf. und SCHWARZ (Dissertation Erlangen **1896**) bereits dargestellt. Durch Übersättigen der konz. wss. Lsgg. der Salze mit Ammonsulfat wurden die ursprünglichen Prodd. in halogenwasserstoffsaure Propeptone und eigentliche Peptonsalze zerlegt. Erstere sind aus der Fällung durch Extraktion mit abs. Methylalkohol zu isolieren, letztere aus der Ammonsulfatlsg. durch Fällung dieses mit abs. Äthylalkohol zu erhalten. Die HBr-Salze, welche ursprünglich 21—27 % HBr enthalten, wurden zerlegt in Propeptonsalze mit 10—11 % HBr und Peptonsalze mit 28—31 % HBr, die HJ-Salze mit ursprünglich 28—32 % HJ in Propeptonsalze mit 20 % HJ und Peptonsalze mit 46 % HJ, letzteres hauptsächlich aus HJ-sauren Peptonestern bestehend. Aus den Salzen wurden nach der Silbersulfatmethode die freien Basen erhalten. Während die Bromhydrate beständig sind, zersetzen sich die Jodhydrate unter Freiwerden von Jodäthyl und Regeneration von freiem Pepton, was darauf hindeutet, dafs die HJ-Peptone esterifiziert sind. Die MILLON'sche Rk. konnte mit den Hydraten niemals beobachtet werden, auch nicht bei vorsichtigem Erwärmen nach LEVITES. (Chem.-Ztg. **24**. 145. 21/2. Erlangen.) WOY.

Physiologische Chemie.

Ernst Erdmann, *Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe.* Nach einer Definition des Begriffes Riechstoff erörtert der Vf. das Zustandekommen (durch chemische Rk.), sowie die Qualität und Intensität der Geruchsempfindung und bespricht alsdann kurz die bis jetzt bekannten wichtigsten einheitlichen Riechstoffe, die von der Natur geboten oder künstlich dargestellt werden. Entsprechend ihrer chemischen Konstitution gehören sie folgenden, ungefähr nach ihrer Bedeutung geordneten Gruppen an: Aldehyde, Alkohole und Ester (einschliefslich Cineol) — hervorzuheben ist, dafs nach Unterss. des Vf.'s das durch Wasserdampfdestillation aus geröstetem Kaffee gewonnene flüchtige Öl nach Entfernung organischer SS. zu fast 50% aus *Furfuralkohol* besteht, der für die physiologische Wirkung des Kaffees nicht ohne Bedeutung ist — Ketone, Phenole und Phenoläther, SS. und Säureanhydride, stickstoffhaltige Substanzen und KW-stoffe. Eine tabellarische Zusammenstellung der besprochenen Verbb., sowie einige statistische Angaben über die volkswirtschaftliche Bedeutung der Riechstoffe beschliefsen die Ausführungen des Vf.'s. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 103—16; Sep. vom Vf.) HELLE.

Spiegel und **Peritz**, *Kritische Bemerkungen über die Rosin'sche Methode zur Bestimmung der reduzierenden Kraft des Harns etc.* Vff. haben die Angaben von Rosin (S. 48) nachgeprüft u. sind dabei zu nachstehenden Schlüssen gelangt: 1. Die Methode von Rosin, nach seiner Vorschrift ausgeführt, giebt keine gleichmäſsigen Resultate; es ist vielmehr Einhaltung einer ganz bestimmten Temperatur notwendig. Je niedriger die Temperatur ist, umsomehr kommen andere Substanzen dem Leukomethylenblau gegenüber zur Oxydation. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate lassen sich demnach zur Beurteilung des Oxydationsbestrebens unter physiologischen Verhältnissen nicht verwerten. — 2. Zu den Substanzen, welche die Resultate beeinflussen, gehören normale Harnbestandteile, sicherlich die Harnsäure. — 3. Die Oxydation der „reduzierenden Körper" ist keine quantitative. — 4. Die Beeinflussung der Resultate durch pathologische reduzierende Substanzen verläuft nicht proportional dem Gehalt an solchen. — 5. Die Methode giebt keinen ziffernmäſsigen Maſsstab für den Sauerstoffverbrauch. (Münch. med. Wchschr. **47**. 225—26. 13/2.) Prosk.

Armand Gautier, *Verbreitung, Ausscheidung und Ursprung des Arsens bei Tieren.* Der Verfasser hat früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 929) mitgeteilt, daſs die Thymusdrüse, das Fell und das Gehirn vom Hammel, Kalb und Schwein Arsen enthalten. Weitere Unterss. an Tieren und am Menschen haben ergeben, daſs 100 g frische Organsubstanz enthält: Schilddrüse 0,75 mg, Milchdrüse 0,13 mg, Thymusdrüse deutlich nachweisbare Mengen, Gehirn wechselnde Mengen, oft auch kein Arsen, Haare, Fell, Milch und Knochen Spuren. Nicht nachweisbar war Arsen in der Leber, Milz, Niere, in den Muskeln, Hoden, im Sperma, in der Hypophyse, Pankreasdrüse, Magen- und Darmschleimhaut, in den Lymphdrüsen, Speicheldrüsen, Nebennieren, Ovarien, im Uterus, Knochenmark, Blut, Harn und in den Fäces. Die Ausscheidung des Arsens geschieht durch die Haare, Nägel und andere Horngebilde. Nur eine Spur gelangt mit den Verdauungsprodd. nach auſsen.

Das Arsen gelangt mit den Nahrungsmitteln in die tierischen Körper, die meist geringe Mengen desselben enthalten. Arsenfrei fand Vf. Brot und Fleisch. Die Vermutung, daſs gerade nukleïnreiche, also phosphorreiche Substanzen arsenreich wären, bestätigte sich nicht. — Für den gerichtlichen Nachweis des Arsens ist bemerkenswert, daſs sich auſser in der Schilddrüse, den Milchdrüsen und der Thymusdrüse nur in Spuren findet. Nimmt man an, daſs sich bei in Verwesung begriffenen, exhumierten Leichen das Arsen über den ganzen Körper verbreitet hätte, so würden die $^{43}/_{100}$ mg, die ein menschlicher Körper höchstens enthält, durch die Verteilung auf die ganze Körpermasse bei der Unters. nicht mehr nachweisbar sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 284—91. [5/2.*].) Siegfried.

W. Camerer jun., *Die chemische Zusammensetzung des Neugeborenen. Mit analytischen Beiträgen von* **Söldner**. Zur Unters. kamen totgeborene, normale Kinder. Im Mittel von 3 Kindern enthielten 100 g Leibessubstanz in Grammen Wasser: 71,2; Trockensubstanz: 28,8; Fett: 13,3; Asche: 2,40; Eiweiſs und Leim: 11,5; Extraktivstoffe: 1,6; Stickstoff: 1,92. Ein Kind (2616 g Körpergewicht) enthielt 15,81 g, ein anderes (2755 g Körpergewicht) 17,22 g Lecithin. Bunge hat auf Grund von Analysen der Asche von Säugetieren und der Milch der Muttertiere die Behauptung aufgestellt, daſs die Körpersubstanz des Säuglings und die Milch der Mutter dieselben prozentuarischen Mengen der einzelnen Aschebestandteile mit Ausnahme des Eisens enthalte. Vff. finden ebenso wie Hugounenq (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1419; C. **99**. II. 214), daſs dieses Gesetz für den Menschen nicht gilt. Denn 100 Teile Asche enthielten im Mittel:

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	Cl
Kind	7,8	9,1	36,1	0,9	0,8	38,9	7,7
Milch	31,4	11,9	16,4	2,6	0,16	13,5	20,0

Die Menge der in Ä. l. phosphorhaltigen Substanzen als stearinsaures Lecithin berechnet, betrug in 100 g Milch 0,00625, in 100 g der Milch einer anderen Frau dagegen 0,1213. Der Lecithingehalt der Frauenmilch ist demnach sehr schwankend. (Z. Biolog. **39**. 173—92. Stuttgart.) SIEGFRIED.

K. Micko, P. Müller, H. Poda und **W. Prausnitz**, *Untersuchungen über das Verhalten animalischer Nahrungsmittel im menschlichen Organismus. I.* Die folgende Serie von Abhandlungen soll eine Fortsetzung der „Untersuchungen über das Verhalten animalischer und vegetabilischer Nahrungsmittel im Verdauungskanal“ von H. HAMMERL, F. KERMAUNER, J. MOELLER (Z. Biolog. **35**. 287; C. **97**. II. 668) bilden. Damals war u. a. festgestellt worden, dafs der menschliche Kot zum grofsen Teile nicht aus Nahrungsresten, sondern aus Darmsekreten etc. besteht, weshalb von mehr oder weniger Kot bildenden und nicht von schlecht oder gut ausnützbaren Nahrungsmitteln zu sprechen ist. In dieser Richtung ist in den nachfolgenden Arbeiten von PRAUSNITZ u. PODA, MICKO u. MÜLLER weiter gearbeitet worden. (Z. Biolog. **39**. 277—78. Graz. Hygienisches Institut und staatliche Untersuchungsanstalt für Lebensmittel.) SIEGFRIED.

Immanuel Munk, *Über die Schiksale der Seifen im Tierkörper und über den Einflufs gesteigerter Blutalkaleszenz auf den Kreislauf.* Vf. hat nachgewiesen (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1890**. Suppl. 116), dafs Seifen im Blute, wenn sie in gröfseren Mengen, als sie normal im Blute (bis 0,12 ‰) gefunden werden, eingeführt werden, giftig wirken, indem die Herzthätigkeit an Frequenz und Energie abnimmt, und der Blutdruck wesentlich sinkt. Neuerdings sucht BOTTAZZI (Arch. Ital. de Biol. **32**. 176) die Ursache der Giftigkeit der Natronseifen in der Wirkung des Natronhydrates, welches aus den Seifen neben Fettsäuren entstehen soll. Die früheren Verss. des Vf.'s haben ergeben, dafs beim Hund eine Senkung des Blutdruckes auf $^2/_3$ bis $^1/_2$ des Anfangswertes 62—155 mg und zum tödlichen Ausgange 210—360 mg ölsaures Natrium pro Kilogramm Tier erforderlich sind. Da 1 g Natriumoleat bei vollständiger Dissociation nur 0,132 g NaOH geben kann, so müfste nach 8—20 mg NaOH Erniedrigung des Blutdruckes und nach 28—48 mg pro Kilogramm der Tod eintreten. Die Verss. des Vf.'s ergaben jedoch, dafs selbst nach 207 mg NaOH pro Kilogramm Tier keine nennenswerte Drucksenkung, geschweige denn der Tod eintritt. Deshalb wirken die injizierten Natronseifen als solche und nicht infolge der B. von Natronhydrat gilftig. (Centr.-Bl. f. Physiol. **13**. 657—61. 17/2. [1/2.] Berlin. Physiol. Institut.) SIEGFRIED.

V. Harlay, *Über die Verdauung des Fibrins und Albumins durch das Papain und über eine neue Farbenreaktion der erhaltenen Produkte.* Nachdem Vf. gezeigt hat, dafs man mit dem Safte von Russula delica (Tyrosinase) die peptischen und tryptischen Eiweifsverdauungsprodd. voneinander unterscheiden kann (J. Pharm. Chim. [6] **9**. 225 u. 424; C. **99**. I. 850 u. 1217), hat er weiter das Verhalten der durch Papain entstehenden Verdauungsprodd. gegen die Tyrosinase geprüft. Das durch das Papain entstehende Verdauungsgemisch gab wie die durch Pepsinverdauung entstehenden Prodd. mit der Tyrosinase eine grüne Färbung mit einem Stich in's Bläuliche. Trotzdem bildet sich bei der Papainverdauung Tyrosin. Vf. erklärt den Umstand, dafs die Tyrosinase hier nicht wie mit Tyrosin eine bleibende rote bis rot-

schwarze Färbung giebt mit der geringen Menge des entstehenden Tyrosins u. durch die Verdeckung der Rk. durch die Ggw. anderer Stoffe. (J. Pharm. Chim. [6] 11. 172—78. 15/2. Lab. v. BOURQUELOT.) SIEGFRIED.

W. von Moraczewski, *Stoffwechselversuche bei schweren Anämien.* In vier verschiedenen Fällen von perniziöser Anämie trat die geringe Assimilationsfähigkeit des Organismus hervor, indem trotz relativ stickstoffarmer Nahrung nur wenig Stickstoff vom Körper abgegeben wird. Wurde der Stickstoffgehalt der Nahrung gesteigert, so wurde die Stickstoffausscheidung kaum gesteigert, sondern Stickstoff im Körper zurückgehalten. Parallel mit der Stickstoffausscheidung ging die Schwefelausscheidung. Der neutrale Schwefel des Harns war vermehrt, nicht aber die Menge der Ätherschwefelsäuren. Auch das Verhältnis P : N der Ausscheidung ist ziemlich konstant, es wird auch Phosphor bei Vermehrung des Phosphorgehaltes der Nahrung zurückgehalten. Die Kalkausscheidung war vermehrt, ebenso wesentlich die Chlorausscheidung. (VIRCHOW's Arch. **159**. 226—47. Lemberg. Med. Klinik von A. GLUZINSKI.) SIEGFR.

Emil Abderhalden, *Assimilation des Eisens.* Verss. an Ratten, Meerschweinchen, Kaninchen und Hunden ergaben, dafs zur Assimilation der normalen Hämoglobinmenge das in der Normalnahrung enthaltene Eisen ausreicht. Der Zusatz von Eisenchlorid zu eisenarmer Nahrung bewirkten zwar eine gröfsere Hämoglobinbildung als die eisenarme Nahrung ohne Eisenchlorid, die Menge des gebildeten Hämoglobins war jedoch geringer, als wenn Normalnahrung gegeben wurde. Wenn sich somit ein fördernder Einflufs des Eisenchlorids, des anorgan. Eisens, auf die Hämoglobinbildung ergiebt, so beweisen die Verss. doch nicht eine B. von Hämoglobin aus anorgan. Eisen. Es ist vielmehr möglich, dafs das anorganische Eisen nach der Resorption nicht zur B. von Hämoglobin verwendet wird, sondern nur insofern auf diese günstig wirkt, als es zur B. der überall im Körper abgelagerten Eisenverbb. dient, und dafs so die organischen Eisenverbb. der eisenarmen Nahrung lediglich zur Erzeugung von Hämoglobin verwendet werden können. Gleichfalls fördernd wirkt das anorganische Eisen auf die Zunahme des Körpergewichtes, welche mit der Hämoglobinbildung einigermafsen parallel geht.

Hingegen bewirkte weder Hämoglobin, noch Hämatine eine Zunahme des Körpergewichtes, während sie die Hämoglobinbildung sehr wesentlich begünstigten. (Z. Biolog. **39**. 193—270. Basel. Lab. v. BUNGE.) SIEGFRIED.

H. Poda u. **W. Prausnitz**, *Über Plasmon, ein neues Eiweifspräparat.* Plasmon, ein auf Lackmus alkal. reagierendes Caseïnnatriumpräparat, das durch Zusammenkneten von frisch gefälltem Caseïn mit Natriumdicarbonat hergestellt wird, wurde in Mengen von selbst 120 g täglich gut vertragen. Die Ausnutzung war eine günstige, da nur sehr geringe Mengen Kots gebildet wurden. Der Stickstoffgehalt des Kotes war geringer, als er nach Fleisch- oder Milchnahrung gefunden wird. (Z. Biolog. **39**. 278—312. Graz. Hygienisches Institut und staatliche Untersuchungsanstalt für Lebensmittel.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

R. Albert und **Ed. Buchner**, *Hefeprefssaft und Fällungsmittel.* E. BUCHNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1112; C. **97**. II. 46) gelang es in einem Falle, durch Alkoholfällung gärwirksame Subst. aus dem Hefeprefssaft zu isolieren. Neuerdings nach dieser Richtung hin angestellte Verss. bestätigten diese Angabe. Bei dem Einbringen von gärwirksamem Prefssaft in das 12-fache Volum absol. A. wurde ein Nd. erhalten, der nach dem Absaugen u. Trocknen im Vakuum in W. sich teilweise wieder löste und eine Rohrzuckerlsg. nach kurzer Zeit in lebhafte Gärung versetzte.

Vff. suchten festzustellen, ob sich eine derartige Fällung, ohne Verluste an Gärkraft zu erleiden, ausführen lasse, und ferner, inwiefern dieselbe etwa geeignet sei, eine Trennung der Zymase von den übrigen Bestandteilen des Prefssaftes zu ermöglichen. Bei der Prüfung des Nd. selbst, der aus 50 ccm Prefssaft mit 600 ccm absol. A. u. schnellem Absaugen erhalten war, um den Nd. nicht lange mit dem Alkohol in Berührung zu lassen, war ein Verlust an Gärkraft nicht zu beobachten; wenn man aber das Fällungsprod. mit W. digeriert und dann das wss. Filtrat anwendet, so lassen sich derartige Verluste konstatieren. Dieselben könnten auf die Schwerlöslichkeit der Fällung zurückgeführt werden, so dafs ein längeres Digerieren mit W. vor dem Filtrieren notwendig erscheint. Verss. nach dieser Richtung hin ergaben aber, dafs, wenn das Digerieren länger als eine Stunde dauerte, wieder eine geringe Abnahme der Gärkraft eintrat, in dem nun wahrscheinlich die Zymase zerstörende Wirkung der peptischen Enzyme zur Geltung kam. Die Schwerlöslichkeit der Alkoholfällung ergiebt sich daraus, dafs die Suspension derselben in Zuckerlsg. erst nach $^1/_2$—1 Stde. deutlich zu gären beginnt, und eine lebhaftere Gasentw. erst nach einigen Stunden eintritt, während bekanntlich die Auflsg. des getrockneten Prefssaftes in Saccharoselsg. fast spontan eine energische Gärwirkung äufsert. Vff. halten es für wahrscheinlich, dafs die Zymase durch die W. entziehende Kraft des A. in einen anhydridartigen Zustand übergeführt wird, aus dem sie erst allmählich wieder durch Aufnahme von W. in die ursprüngliche Form übergeht. Eine Verbesserung der Gärwirkung durch Digerieren der Alkoholfällung mit Zuckerlsg. wurde nicht erzielt. Verss., Glycerin als Lösungsmittel anzuwenden, sollen noch ausgeführt werden. Günstigere Resultate ergab die Fällung des Prefssaftes mit A. und Ä. (entweder 500 : 100 oder noch besser 400 : 200 auf 50 ccm Saft). — Fraktionierte Fällungen von 50 ccm Prefssaft zunächst mit 200 ccm A. u. dann des Filtrates hiervon mit 400 ccm Alkohol ergaben Ndd., welche auf ihren Gehalt an Zymase geprüft wurden, wobei sich herausstellte, dafs der mittels 200 ccm A. gewonnene Nd. schon einen erheblichen Teil der Zymase enthielt. Letztere bildet nur einen äufserst geringen Teil der Fällung, und ist der Gehalt des letzteren an Enzym nicht auf dessen Unlöslichkeit in A. zurückzuführen, sondern kommt, wie dies bereits für andere der Zymase analoge Körper festgestellt wurde, durch mechanisches Mitreifsen des Enzyms zustande. — Aceton als Fällungmittel scheint einen beträchtlichen Verlust an Gärkraft zu bewirken, und Methylalkohol die Zymase zu zerstören. (Wchschr. Brauerei **17**. 49—51. 26/1. Chem. Lab. Kgl. Landw. Hochsch. Berlin. Ref. R. ALBERT.) PROSKAUER.

R. Albert und **Ed. Buchner**, *Hefepre/ssaft und Fällungsmittel* (vgl. auch vorstehendes Ref.). Vff. beschreiben in dieser Abhandlung, aufser die von RAPP angestellten Verss. über die Fällung des Hefeprefssaftes mittels Aceton, namentlich die Fällung der Zymase durch A. und durch A.-Ä. Durch Verwendung von 400 ccm absolutem A. + 200 ccm Ä. auf 50 ccm Prefssaft, den man in das Gemisch unter starkem Umrühren einfliefsen läfst, wobei man den Nd. sofort absaugt, dann mit A., schliefslich mit Ä. gründlich wäscht und möglichst rasch über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator trocknet, gewinnt man eine fast weifse, krümelig-poröse M., die in W. nur zum Teil l. ist. Zur Bestimmung der Gärkraft wurde in einigen Fällen die Trockensubstanz mit Sand zerrieben, direkt in W. suspendiert und Rohrzucker zugesetzt. Bei den übrigen Verss. dagegen zerrieb man die Trockensubstanz mit Quarzsand und Saccharose, gab hierauf W. hinzu und filtrierte nach $^1/_2$ Stde. Es ist merkwürdig, dafs die Gärwirkung hier so langsam einsetzte und noch Zeit zum Filtrieren blieb, was zu der im vorstehenden Referat erwähnten Annahme einer Art von Anhydridbildung der Zymase führte. Die mitgeteilten Versuchsprotokolle zeigen, dafs die Ndd. der A.-Ä.-Fällung eine stärkere Gärkraft entwickelten, als diejenigen der Alkoholfällung.

15 Stdn. langes Stehen des Nd., der mit dem zwölffachen Volum 96%ig. A. erhalten wurde, in Berührung mit diesem Sprit schädigte die Gärwirkung sehr. — Des weiteren beweisen die Vff., daſs vom Gewicht des Nd. mittels 96%ig. A. nur ein verschwindender Bruchteil auf die Zymase kommt. Es müssen mehr als 4 Vol. Sprit verwendet werden, falls eine annähernd vollständige Fällung der Zymase beabsichtigt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 266—71. 12/2. [8/1.*] Lab. Landw Hochschule. Berlin.) PROSKAUER.

A. Mankowski, *Ein neues Nährsubstrat zur Isolierung von Typhusbacillen und des Bacterium coli communis. Ein Beitrag zur Differenzialdiagnose des Bact. coli und des Bact. typhi abdominalis.* Das neue Nährsubstrat besteht aus einem Pilzdekokt, zu welchem $1^1/_2$% Agar, 1% Pepton und $^1/_2$% Kochsalz zugefügt sind. Bact. coli und Bac. typhi nehmen bei ihrem Wachstum auf demselben ein sehr charakteristisches Aussehen an, welches beide leicht voneinander unterscheiden läſst. Die Colibakterien wachsen schneller und in Form eines silberweiſsen, festen und trockenen Häutchens, die Typhuskeime langsamer u. bilden Kolonien von dem Aussehen durchsichtiger, glänzender, feuchter Streifen. Die erstere Bakterienart bewirkt nach 24 Stdn. eine Gärung des Nährmateriales mit Gasabsonderung in Bläschen. Färbt man obigen Pilzagar mit einer Farbmischung, die aus 1%ig., mit Säurefuchsin gesättigter Kalilauge und einer gesättigten wss. Lsg. von Indigokarmin besteht, die man beide vor dem Gebrauch im Verhältnis von 2 : 1 zusammengieſst u. mit 22 ccm destilliertem W. verdünnt, so verwandeln die Typhuskolonien die dunkelviolette M. in eine rote, dagegen die Colikolonien in eine blaſsgrünliche und schlieſslich farblose Masse (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **27**. 21). Das Pilzagar ist ferner ein schlechter Nährboden für andere Bakterien u. folglich bis zu einem gewissen Grade elektiv für das Bact. coli und die Typhusbacillen. Zur Herstellung von Pilzagar erwiesen sich sowohl giftige Pilze im gleichen Maſse brauchbar, wie die eſsbaren. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **27**. 23—24. Inst. f. allgem. Pathologie. Kiew.) PROSKAUER.

Jul. Stoklasa, *Über die Bedeutung der Bakterien für die Entwickelung der Pflanzen.* Vf. leitet mit vorliegender Mitteilung eine Reihe von Aufsätzen über die Impfung des Bodens ein, in welchen er Verss. veröffentlicht, die über die Bedeutung der Bakterien für die Pflanzenentwickelung Auskunft geben sollen. Bei seinen Studien über die Assimilation des Luft-N durch Mikroben hatte Vf. wahrgenommen, daſs den Bakterien eine besondere Aufgabe nicht bloſs in der Assimilation des N der Luft zukommt, sondern daſs sie überhaupt einen bedeutenden Einfluſs auf die Resorption der Nährstoffe u. die B. lebender Moleküle des Pflanzenorganismus besitzen. Die Verss. wurden mit sterilisiertem Boden (lehmigem Sand) ausgeführt, welchem als Nährstoffe für 16 kg Erdreich 1 g Monocalciumphosphat, 0,6 g Chilisalpeter, je 0,5 g Kalium- und Calciumsulfat, 0,2 g Chlormagnesium u. 0,5 g Eisenphosphat zugesetzt waren. Die eine der Bodenproben blieb ungeimpft, die andere wurde mit einer Mischung von im freien Boden ziemlich verbreiteten Bakterien zugleich mit einer sterilisierten Glucoselsg. geimpft, und beide Kulturböden mit Samen von Brassica oleracea, die mit 0,1%ig. Sublimatlsg. sterlisiert waren, besät. Das ganze wurde während der Vegetationszeit steril gehalten.

Der erste Versuch zeigte, daſs hinsichtlich des Ertrages während der 52 Tage dauernden Vegetationszeit die Bakterien auf die Ernährung der Pflanzen einen günstigen Einfluſs ausgeübt hatten. Des weiteren gingen die Ergebnisse dahin, daſs ohne Mikroben im vitalen Boden die Vorgänge im Pflanzenorganismus nicht normal verliefen. Die Pflanze vegetierte nur und brachte eine unvollkommene Frucht hervor, die aufs neue zum Leben erweckt, schlieſslich kümmerliche, ja lebensunfähige Pflanzen ergab. Es scheint, daſs die einzelnen Gewächse oder doch wenigstens Gruppen der-

selben ihre bestimmten Mikrobenspezies haben, die bei der Akkumulation und Resorption der Nährsubstanzen mit zu helfen berufen sind. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **24**. 222—27. 13/2.) Proskauer.

Heinrich Zikes, *Über das Ausschleudern von Mikroorganismen unter Zuhilfenahme von Fällungsmitteln.* Um auch bei ganz schwachen Trübungen oder geringem Bodensatze die Mikroorganismen mit Sicherheit ausschleudern zu können, giebt Vf. frisch gefälltes Thonerdehydrat zu, das er sich durch Mischen der Lsgg. von 9,48 g Alaun und 3,12 g calc. Soda bereitet. Der ausgeschleuderte Thonerdehydratniederschlag wird unter dem Deckgläschen durch Zugabe von 1,5 %ig. Kalilauge gelöst, wobei die Mikroorganismen in ihrer Entwickelungsfähigkeit keinen Schaden erleiden. (Österr. Chem.-Ztg. **3**. 26—27. 15/1. Österr. Versuchsstat. u. Akademie für Brauindustrie in Wien.) Woy.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. Weigelt, *Kleine Beiträge zur Abwasserfrage.* Vf. hat die Abwässer aus Küche und Haus seiner eigenen Wirtschaft chemisch und bakteriologisch untersucht und teilt die Ergebnisse der Analysen mit. — Im zweiten Teile berichtet Vf. über Verss., die er bezüglich der etwaigen Schädlichkeit des Chlorcalciums für den Menschen angestellt hat, u. die zu dem Ergebnis führten, dafs die Angaben unserer Lehrbücher einer Berichtigung dahin bedürfen, dafs Chlorcalciumgaben bis zu 2 g pro Tag dauernd genommen völlig unschädlich sind, und dafs Dosen bis zu 6 g am Tage Erbrechen, Durchfall, Schwindel, Zittern, Pulsschwäche und ein Gefühl der Mattigkeit beim Menschen nicht hervorbringen. (Techn. Gemeindebl. **2**. Sep. v. Vf.) Proskauer.

G. Fleury, *Spezifische Wärme einiger organischen Substanzen.* Für einige Substanzen, welche für die Bekleidung von Wichtigkeit sind, bestimmt Vf. die spezifische Wärme unter Anwendung von Terpentinöl als kalorimetrische Fl. Im Mittel wurden bei verschiedenen Verss. folgende Werte erhalten: *Cellulose* (trocken): 0,366, wasserhaltig (7%): 0,41. — *Wolle* (trocken): 0,393, wasserhaltig (11%): 0,459. — *Leder* (trocken): 0,357, wasserhaltig (16%): 0,45. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 437. [12/2.*].) Hesse.

Oskar Liebreich, *Gutachten über die Wirkung der Borsäure und des Borax.* Vf. hat das Verhalten der Borsäure u. des Borax dem menschl. Organismus gegenüber unters. u. benutzt zur Beurteilung der Wirkung der genannten Präparate nicht nur umfangreiche Verss., die er selbst angestellt hat, sondern auch die in der Litteratur vorhandenen diesbezüglichen Angaben. Um seine Ansichten zu begründen, bespricht er die Einführung der Borsäure in die Medizin u. ihre falsche Anwendungsweise, die Widerlegungen der Vorurteile gegen die Borsäure, die anerkannten antiseptischen Eigenschaften und wendet sich zu den Angaben über die Wirkung übergrofser Dosen besonders in der Chirurgie. Die weiteren Darlegungen erstrecken sich auf die Anführung von Äufserungen namhafter Forscher, denen zufolge die Borsäure das Blut nicht verändert. Es wird ferner dargethan, dafs die Borpräparate nur frisches Material konservieren. Vf. betont alsdann, dafs trotz der jahrzehntelangen Anwendung des Borax und der Borsäure für Konservierung der Nahrungsmittel kein Fall von Gesundheitsschädigung zur Beobachtung gelangt ist, ähnlich wie es bei dem Pökeln und Räuchern des Fleisches der Fall ist, gegen welche die Verff. man nie Einspruch erhoben hat, trotzdem grofse, unzweckmäfsige Dosen Salpeter und die empyreumatischen Stoffe, wie Carbolsäure, Kreosot, die hierbei alle zur Anwendung kommen, im Gegensatz zu Borsäure und Borax giftig wirken können.

Da die Anschauung der Verwertbarkeit der Borpräparate für die Ernährung geteilt ist, mufs es allerdings zweckmäfsig erscheinen, die Hauptpunkte für und gegen zusammenzuhalten und durch zweckentsprechende Verss. die dunklen Punkte aufzuhellen, um sich zu entscheiden, ob schwerwiegende Gründe vorliegen, mit der erprobten Erfahrung zu brechen, u. vor allem, um die Grenzen festzustellen, innerhalb welcher mit Sicherheit eine Schädigung der Gesundheit nicht zu fürchten ist.

Von vornherein bemerkt Vf., dafs die „Borpräparate nicht zu den giftigen Substanzen gehören“. Borsäure ist ein normaler Bestandteil der Pflanzen; akute Vergiftungen durch Borsäure oder Borax beim innerlichen Gebrauch sind nicht bekannt. Auch bei längere Zeit hindurch fortgesetztem Gebrauche grofser Dosen von Borsäure hat sich eine nachteilige Beeinflussung der Gesundheit nicht zu erkennen gegeben. Der Borax, der eine alkal. Rk. zeigt, kann vom Magen deshalb nicht in übergrofsen Mengen vertragen werden, weil Alkalien ganz besonders Brechreiz hervorrufen. Alle die grofsen Dosen bei medizinischer Anwendung, sowohl von Borsäure, wie von Borax, kommen für die Hygiene nicht in Betracht u. lassen schon erkennen, dafs kleinere Dosen dem Organismus ungestraft zugeführt werden können.

Fütterungsverss., die vom Vf. an Hunden angestellt wurden, und bei denen die Wirkung der Borsäure mit anderen, als harmloser betrachteten Salzen (Salpeter und Natriumdicarbonat) verglichen u. relativ hohe Dosen davon verabfolgt wurden, zeigten, dafs letztere Salze bedeutend stärker auf die Darmfunktion einwirkten, als die Borsäure. Die Hunde zeigten nach der Fütterungsperiode mit Borsäure eine Gewichtszunahme. Andere Tiere verhielten sich ähnlich. Hinsichtlich der Boraxfütterungen mit hohen Dosen äufsert sich Vf. dahin, dafs es nicht bekannt sei, dafs andere Alkalien sich so milde dem tierischen Organismus gegenüber verhalten. Man ist berechtigt, zu schliefsen, dafs die Ernährung durch die Beimengung genannter Präparate nicht beeinträchtigt werde.

Bei den von anderen angestellten Verss. über die Einw. der Borpräparate auf den Stoffwechsel, bezw. die Verdauung haben sich nachteilige Einflüsse nicht ergeben, sofern die Maximaldosen nicht überschritten wurden. Damit übereinstimmend hat sich auch bei den vom Vf. ausgeführten Verss. herausgestellt, dafs durch die Ggw. von Borax oder Borsäure in Nahrungsmitteln die Verdauungsfermente in bezug auf ihre chemische Wirkung in gar keiner Weise beeinflufst werden. Bei anderen l. Fermenten zeigte es sich, dafs Borsäure gar keinen Einflufs ausübte, Borax nur dadurch behindernd einwirkte, dafs es sich als Alkali verhielt. Der Salpeter wirkte entschieden nachteiliger. (Als Versuchsenzym war die Emulsinwirkung benutzt.) Ferner ergab es sich, dafs die Borsäure u. der Borax als ein Schädigungsmittel für das Flimmerepithel nicht betrachtet werden können, und dafs erstere für das Magen-Darmepithel eine vollkommen unschädliche Substanz ist. Beim Borax ist die Wirkung im letzteren Falle eine stärkere, weil bei ihm die Wirkung als Alkali sich Geltung verschafft, wie die Vergleiche mit Sodawirkung beweisen. Weder bei der Borsäure, noch dem Borax handelt es sich für praktische Zwecke der Ernährung um die Anwendung so grofser Konzentrationen, wie sie bei diesen Verss. angewandt wurden. Aber selbst beim Verabreichen solcher wird durch den Magendarmsaft, durch den Zuflufs des Magensaftes, der Galle und des Darmsekretes der Darminhalt so verd. werden, dafs die Konzentration weit vom Grenzwerte sich entfernt.

Nach den bisherigen Erfahrungen kann der länger fortgesetzte tägliche Gebrauch von 1,2 g Borsäure oder Borax, wenn sie mit Speisen genossen werden, keine nachteilige Wirkung auf den Organismus ausüben. Wer die zahlreich angestellten Verss. der verschiedensten Forscher mit Sorgfalt studiert, gelangt sogar zu der Anschauung mancher Autoren, dafs Borax und Borsäure für den menschlichen Organismus als nützlich betrachtet werden mufs. Aber der genaue Nachweis dieses letzteren Um-

standes bedarf noch eines großen Beobachtungsmaterials. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 19. 83—125. Berlin.) Proskauer.

M. Gruber, *Über die Zulässigkeit der Verwendung von Chemikalien zur Konservierung von Lebensmitteln.* Aus Anlaß einer zu erstattenden Äußerung über die Verwendung von Benzoësäure, sowie eines aus Borax u. Formaldehyd zusammengesetzten Konservierungsmittels hat der Oberste Sanitätsrat in Wien über die Zulässigkeit von Chemikalien zur Lebensmittelkonservierung ein Gutachten erstattet, in welchem hervorgehoben wird, daß selbst solche Konservierungsmittel, welche an sich unschädlich sind, dadurch schädlich wirken können, daß sie reinliche und sorgfältige Behandlung der Lebensmittel überflüssig machen, ferner dadurch, daß sie in Zers. begriffene oder infizierte Lebensmittel in genußfähigem Zustande erhalten. Der Oberste Sanitätsrat spricht sich dafür aus, daß auch das Verbot der Verwendung von Benzoësäure und deren Salzen zur Konservierung von Nahrungs- und Genußmitteln, des gewerbsmäßigen Verkaufes und Feilhaltens von Lebensmitteln, welche mit Benzoësäure oder deren Salzen versetzt worden sind, und der Einfuhr derartig versetzter Nahrungs- und Genußmittel erlassen werde, obwohl die Benzoësäure und ihre Salze sehr schwach giftig sind u. anscheinend durch längere Zeit in Dosen bis zu 30 g pro Tag ohne merklichen Schaden aufgenommen werden können. Für das Verbot der Verwendung der Salicylsäure, der Borsäure, der schwefligen S., der Flußsäure und der Salze dieser SS. hat sich der Oberste Sanitätsrat schon früher ausgesprochen.

Bezüglich des Formaldehyds ist in Ergänzung des im Jahre 1894 erstatteten Gutachtens angeführt, daß seitdem sichergestellt worden ist, daß es zur Konservierung von Lebensmitteln ungeeignet ist.

Als zweckmäßig wird ferner empfohlen, ganz allgemein zu verbieten, daß Präparate, welche Salicylsäure oder deren Salze, Borsäure oder deren Salze, schweflige S. oder deren Salze, Benzoësäure oder deren Salze, Flußsäure oder deren Salze oder Formaldehyd enthalten, unter der Bezeichnung als Konservierungsmittel für Lebensmittel im allgemeinen oder für bestimmte Lebensmittel, wie Fleisch, Milch, Butter etc., eingeführt oder in Verkehr gebracht werden dürfen. (Österr. Chemiker-Ztg. 3. 84.) Proskauer.

Bornträger, *Die Beurteilung des Zusatzes schwefligsaurer Salze zum Fleische vom sanitätspolizeilichen Standpunkte.* Auf Grund der in der Litt. vorhandenen Beobachtungen ergiebt sich, daß die schweflige S. für Menschen u. Tiere ein Gift ist, auch wenn sie in Lsg. in den Magen eingebracht (nicht bloß wenn sie eingeatmet) wird; sie bildet sich, wenn schwefligsaure Salze mit der Nahrung genossen werden, im Magen. Der fortgesetzte Genuß kleiner Mengen schwefligsaurer Salze, auch in den Gaben, in denen sie dem Hackfleisch beigefügt werden, bewirkt bei Tieren schwere Organschädigungen, auch ohne daß äußerlich denselben etwas Krankes anzumerken ist. Manche Menschen, vermutlich nicht wenige, u. insbesondere manche Kategorien, u. zwar z. Tl. gerade solche, für die das Hackfleisch bestimmt ist, erleiden schon beim Genuß minimaler Mengen schwefliger SS. (0,01) oder schwefligsaurer Salze (0,04 g) deutliche Störungen des Wohlbefindens, und es ist anzunehmen, daß diese Störungen sich bei genügender Beachtung häufiger, als z. Z. im allgemeinen angenommen wird, werden nachweisen lassen, weiter aber auch, daß leichte Organbeschädigungen öfters auch dort vorkommen, wo Trübungen des Gesundheitsbewußtseins nicht wahrgenommen werden. Hieraus ergiebt sich, daß die Hygiene die Fernhaltung aller Zusätze von schwefliger S. oder schwefligsauren Salzen zu Nahrungsmitteln, insbesondere also auch zu Hack-, Schab-, u. Wurstfleisch, fordern muß. Der Zusatz von schwefligsaurem Salz zu den genannten Nahrungsmitteln ist unnötig, gesundheitsschädlich, täuscht über die wahre Beschaffenheit der Ware und führt zu weiterer

Unsicherheit im Verkehr mit Nahrungsmitteln, speziell mit Fleischwaren, während eine gröſsere Sicherheit im hygenischen wie auch im volkswirtschaftlichen Interesse dringend geboten ist. (Gesundheit **24**. 461—68. Vortr. Verein f. Gesundheitspfl. Danzig.) PROSKAUER.

Dietrich, *Zur chemischen Veränderung des Roggens und Weizens beim Schimmeln.* SCHERPE hat bei seiner Arbeit Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 550; C. **99**. II. 398 offenbar die Veröffentlichungen vom Vf. und HEBEBRAND Hygien. Rdsch. **2**. 1057; C. **93**. I. 223 nicht gekannt, in welchen die Veränderungen von Brot beim Schimmeln behandelt werden. SCHERPE's Ergebnisse stimmen im allgemeinen mit den dort gefundenen überein. Veränderungen und Stoffverlust beim Schimmeln von Getreide und Brot sind lediglich dem Wachstum des Schimmelpilzes zuzuschreiben und der Vorgang der Umsetzungen ein rein vegetativer Prozeſs. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3**. 93—94. Februar. Marburg.) WOY.

H. Lührig, *Die relative Verdaulichkeit einiger Nahrungsfette im Darmkanal des Menschen. IV. Über Kunstspeisefett und dessen Verdaulichkeit im Vergleich zum Schweineschmalz.* (Vergl. Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 484. 622. 769; C. **99**. II. 215. 562. 1029). Nach einem allgemeinen Rückblick auf den heutigen Stand der Analyse und Beurteilung von Schweineschmalz und Kunstspeisefett nnd auf die bisherige Wirkung der gesetzlichen Vorschriften über den Verkehr mit diesen Fetten teilt Vf. die Ergebnisse von Verdauungsverss. mit, zu denen reines Schweineschmalz, ein Kunstspeisefett, das aus 2 Tln. eines Gemisches von Preſstalg und Hammeltalg und 3 Tln. Baumwollsamenöl bestand, sowie eine Mischung dieser beiden Produkte verwendet worden sind. Bei den je drei Tage umfassenden Verss. wurde wiederum von einer Fleischnahrung Abstand genommen, das früher verwandte Tropon aber durch Eulaktol ersetzt. Die Anordnung der Verss. u. die Nährstoffbilanzen werden genau mitgeteilt.

Es ergab sich, daſs die drei Nahrungsfette hinsichtlich ihrer Verdaulichkeit als völlig gleichwertig zu betrachten sind. Die Verdauungskoeffizienten waren nämlich für reines Schweineschmalz 96,36, für das Kunstspeisefett 96,09 und die Mischung des letzteren mit Schweineschmalz 96,47%. Mit Rücksicht auf die Schwierigkeit, mit Hilfe der heutigen chemischen Untersuchungsmethoden einen Zusatz von Fremdfetten im Schweineschmalz mit Sicherheit nachzuweisen, muſs es nach Vf.'s Ansicht als eine Lücke in der Gesetzgebung angesehen werden, daſs nicht auch ähnlich wie bei der Margarine ein Erkennungsmittel für Kunstspeisefett vorgeschrieben ist. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3**. 73—87. Februar. Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Altona.) WOY.

Pharmazeutische Chemie.

E. Merck, *Tuberkulosetoxine (Tuberkulol).* Von der Ansicht ausgehend, daſs sowohl die Gifte, die beim Wachstum der Bakterien in die Bouillon übergehen, als auch die, welche in den Leibern der Bakterien zurückbleiben, vereint als Ausgangsmaterial für die Bekämpfung der Tuberkulose zu dienen haben, hat Vf. beide Gifte nach folgendem Verf. (DRP. 108593) getrennt abgeschieden und sie dann in dem Verhältnis, wie sie sich während des Kulturverf. im Brutschrank bilden, vereinigt. Diese vereinigten Tuberkulosetoxine nennt Vf. „*Tuberkulol*". Die Bouillon wird, von den Bakterien getrennt, im Vakuum bei 30° auf $^1/_{20}$ bis $^1/_{50}$ ihres Volums konz. und hieraus durch ein geeignetes Verf. das Gift ausgeschieden. 1 g tötet 500 und mehr Gramm gesunder, nicht tuberkulöser Meerschweinchen. Die abgetrennten Bakterien werden bei zwischen 35 und 100° liegenden, in Intervallen von 5, 10 oder mehr Graden steigenden Temperaturen einer fraktionierten Extraktion mit W. oder einem

anderen geeigneten Extraktionsmittel unterworfen, die einzelnen Extraktfraktionen vereinigt, bei 30—37° im Vakuum konz. und aus der konz. Fl. die Gifte in geeigneter Weise abgeschieden. Durch dieses Verf. werden 75% und mehr der in den Tuberkelbacillen enthaltenen Toxine gewonnen. Aus dem Rückstand der Bacillen konnte ein irgenwie wirksames Toxin nicht mehr erhalten werden. 1 g tötet 7500 und mehr Gramm gesunder, nicht tuberkulöser Meerschweinchen. Durch Erhitzen auf 100° werden die wirksamen Stoffe der Gifte vernichtet. Tierverss. ergaben die Identität der beiden Gifte durch ihre wechselseitig immunisierende Wirkung. Da aus 1 l 6 Wochen alter Bouillonkultur ca. 10 tödliche Dosen Bouillongift und 3 tödliche Dosen Bakteriengift erhalten werden, so erfolgt die Mischung der beiden Gifte im Verhältnis von 3 : 1. Das Tuberkulol soll direkt bei tuberkulösen Menschen zu Immunisierungs-, resp. Heilzwecken und in gröfserem Mafsstabe zur Erzeugung von Tuberkuloseheilserum Verwendung finden. (Geschäftsbericht **1899**. 5—12. Jan. 1900.)

Düsterbehn.

E. Merck. *Präparate.* *Vanadinpentoxyd* V_2O_5 ist nach Tobin (Apoth.-Ztg. **14.** 661) ein vortrefflicher photographischer Entwickler. 3,75 g mischt man mit 7,5 g konz. H_2SO_4 und 60 g W., setzt Zn im Überschufs hinzu und filtriert, sobald kein Aufbrausen mehr erfolgt. 4 ccm dieser Fl., mit 600 ccm W. verd., dienen als Entwickler. Ist derselbe unwirksam geworden, so genügt ein Zusatz von Zn u. H_2SO_4, um ihn wieder gebrauchsfähig zu machen. — *Acoin* = *Di-p-anisylmonophenetylguanidinchlorhydrat*, weifses, geruchloses, krystallinisches Pulver, F. 176°; 100 Teile k. W. lösen 6 Teile Acoin (vgl. C. **99**. I. 538 u. 539). — *Äthol* = *n. Hexadecyl-* oder *Cetylalkohol* wird von Grimm (Dermatol. Zeitschr. **6**. Heft 2) zur Hautpflege empfohlen. *Borsyl* ist eine Mischung von Cetylalkohol mit Borsäure, borsauren Na, Ca etc. — *Ammoniumpersulfat* hat sich in der Photographie in Form seiner 5%ig. Lsg. als Abschwächer für Negative bewährt. — *Chloreton* = *Acetonchloroform* wird von Houghton u. Albrich als ein zum innerlichen Gebrauch geeignetes Hypnoticum empfohlen. — *Metasol* ist eine 1 u. 2%ig. Lsg. des *m-Kresolanytols*; *Eucasol* ist das *Eucalyptolanytol*. — *Argonin L.* ist *l. Caseïnsilber*, feines, lichtgelbes Pulver, sll. in k. W., enthält 10% Ag, gleicht im übrigen dem älteren Agonin. — *Calciumsuperoxyd* $CaO_2 + 4H_2O$, gelbes, krystallinisches, in W. swl. Pulver. Die Lsg. reagiert alkal. und schmeckt etwas brennend adstringierend. CaO_2 zerfällt durch Einw. von W. in $Ca(OH)_2$ u. O. — *Cassaripe* ist der eingedickte Saft der Wurzel von Manihot utilissima, der bitteren Cassava der Antillen. Besitzt fäulniswidrige Wirkung (vgl. S. 143). — *Kineurine* = *Chininum glycerinophosphoricum*. — *Cupriaseptol* ist eine Kupferverb. der Phenolsulfosäure, je nach der Darstellungsweise kleine, hellgrüne, ins Bläuliche spielende Krystalle, oder ein krystallinisches, hellgrünes, grobes Pulver. Soll als Hämostaticum Verwendung finden. — *Eunatrol* = *ölsaures Natrium*, ist nach Cypriani ein brauchbares Mittel gegen Gallensteinkolik. — *Globon* ist ein Eiweifspräparat, das in chemischer Beziehung zwischen Acidalbumin und Albumose steht. Es wird nach dem Verf. von Lilienfeld dargestellt, indem man die alloxurbasenfreien, phosphorhaltigen Paranukleïne des Pflanzen- und Tierreiches in der Weise zers., dafs der phosphorhaltige Atomenkomplex abgespalten wird, und die Eiweifsgruppe zurückbleibt. Leicht gelbliches, geruch- und geschmackloses Pulver, unl. in W., ll. in A., hauptsächlich bei Ggw. geringer Mengen einer organischen S. und im Magensaft. Soll als Nährmittel dienen. — *Hexamethylentetramin* trägt aufserdem die Namen *Urotropin*, *Formin* und *Aminoform*. — *Liantral* ist die durch Extraktion von Steinkohlenteer mit Bzl. und Verdunsten der Lsg. bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur gewonnene schwarzbraune, dickliche Fl., unl. in W., ll. in Bzl., nur teilweise l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Soll die unangenehmen Eigenschaften des Steinkohlenteers nicht besitzen und den Holzteer bei der Behandlung von Hautkrankheiten an Wirksamkeit übertreffen. — *Methylpropylcarbinol-*

urethan ist das neueste, von DRESER gefundene Schlafmittel, zeigt eine bedeutend gröfsere hypnotische Wirkung, als die Urethane primärer AA. — *Natrium-p-fluorobenzoat* soll NaF ersetzen; nach PHILIPPSON leistet es bei der Behandlung tuberkulöser Erkrankungen, wie Lupus, gute Dienste. — *Natriumsaccharat*, $C_{12}H_{21}NaO_{11}$, weifses, in W. und verd. A. l. Pulver, das durch CO_2 in Zucker und Na_2CO_3 zerlegt wird. Wird zu Transfusionen benutzt in Lsgg., die 0,08 % NaCl, 0,033 % Natriumsaccharat und ev. 0,003—0,015 % Calciummonosaccharat enthalten. — *Rachitol* heifsen die nach Angade von STOELZNER durch den Vf. hergestellten Tabletten mit einem Gehalt von je 0,005 g Nebennierensubstanz, die gegen Rachitis Verwendung finden. — *Phenalgin* ist ein von Amerika aus vertriebenes Analgeticum, dessen wirksame Basis das Antifebrin sein soll. Weifses, in W. unl. Pulver (vgl. S. 144). — *Poehl's physiologisches Salz* enthält sämtliche osmotisch wirksamen Bestandteile des Blutserums und besitzt folgende Zus.: Na 21,51, Na_2O 11,02, K_2O 4,61, CaO 1,38, MgO 0,21, Cl 33,09, SO_3 2,39, P_2O_5 1,74, CO_2 17,79 %. Es wird als 1,5 %ig. wss. Lsg. verwendet. (Geschäftsber. **1899**. 19—156. Januar 1900.) DÜSTERBEHN.

V. Venturini u. **G. C. Cotta**, *Beitrag zum Studium der Pepsine des Handels.* (Fortsetzung u. Schlufs von S. 618.) Bei der Unters. der Pepsine hielten sich Vff. im allgemeinen an die Pharmakopöe der Vereinigten Staaten, die vorschreibt, 10 g gekochtes und fein gesiebtes Eiweifs 6 Stdn. von Pepsin verdauen zu lassen, worauf dann im Filtrat Salpetersäure keine Fällung hervorrufen soll. Vff. betonen zum Schlufs, dafs aber auch diese Vorschriften noch verschiedentlich zu wünschen übrig lassen, wie überhaupt die Pepsine des Handels weit besser überwacht u. auf ihren wahren Verdauungswert geprüft werden müssen. (Boll. Chim. Farm. **39**. 74—79. Februar. [Oktober 1899.] Mailand.) ROTH.

Agrikulturchemie.

A. Pagnoul, *Über den normalen Phosphorsäuregehalt der Ackererde.* Vf. liefert zunächst den Nachweis, dafs der Grenzwert von 0,10% Phosphorsäure, über welchen hinaus der Zusatz von Phosphaten zum Boden überflüssig sein soll, wenigstens für Klee nicht ganz zutreffend ist. Eine Erhöhung auf 0,15—0,20% erscheint angezeigt. Vf. empfiehlt, zur Klärung dieser Frage im Boden nicht nur die Gesamtphosphorsäure, sondern auch die „assimilierbare“ (durch die sauren Wurzelausscheidungen gel.) Phosphorsäure zu bestimmen, indem man den Boden mit einer sehr schwachen organischen S. behandelt und unter ganz bestimmten Bedingungen arbeitet. Vf. benutzte bei seinen Arbeiten eine Lsg., welche im Liter 120 g chemisch reine Essigsäure enthielt, d. h. die zum Zersetzen von 100 g $CaCO_3$ erforderliche Menge. 1 g $CaCO_3$ entspricht demnach 10 ccm dieser Lsg. 100 g Erde, welche p g $CaCO_3$ enthalten, können also die in $10 \times p$ ccm der Lsg. enthaltene S. neutralisieren, und 10 g der Erde werden p ccm der S. neutralisieren. Es wurde ein Quantum der abgesiebten Erde abgewogen, welches 10 g trockener Erde entsprach, und deren Gehalt an $CaCO_3$ p in Prozenten vorher ermittelt war. In einem 50 ccm-Kolben wurden $p + 10$ ccm der sauren Lsg. hineingemessen, zu 50 ccm aufgefüllt und die Fl. in das den Boden enthaltende Gefäfs gegossen. Nach zweistündigem Stehen u. wiederholtem Umschütteln wurde filtriert u. 25 ccm des Filtrates (entsprechend 5 g Boden) verwendet. Wegen der minimalen Mengen, welche bestimmt werden sollten, benutzte Vf. eine kolorimetrische Methode mit Zugrundelegung der Farbenrk., welche man erhält, wenn gelbes Blutlaugensalz zu einer sehr verd. Lsg. von Phosphormolybdat gesetzt wird. Erforderlich sind für die Bestimmungen folgende vier Lsgg.: A. Eine ammoniakal. Lsg., welche man durch Verdünnung von 100 ccm gewöhnlichem NH_3 zu 1 l erhält. — B. Eine Lsg. von 70—80 ccm Schwefelsäure in 1 l. — C. Eine

10%ige Lsg. von gelbem Blutlaugensalz. — D. Eine Normallösung von Phosphormolybdat, welche im Liter genau 4 mg Phosphorsäure enthält. Zu ihrer Herstellung mifst man von einer titrierten Lsg. von phosphorsaurem Natrium oder Ammonium ein genau 4 mg Phosphorsäure entsprechendes Volum ab, fällt die Phosphorsäure ordnungsmäfsig mit Molybdän, wäscht den filtrierten Nd. gut aus, löst ihn mit der erwähnten ammoniakal. Lsg. und verd. mit derselben Lsg. auf 1 l.

Zur Ausführung der Bestimmung verfährt man genau ebenso mit 25 ccm der essigsauren Lsg., welche 5 g Boden entsprechen, und löst mit der ammoniakal. Lsg. A den erhaltenen Phosphormolybdatniederschlag, welcher oft nur aus unwägbaren Mengen eines gelben Ansatzes an den Wandungen des Gefäfses besteht. Man wäscht mit der Lsg. A nach und erhält so ein Volum V, welches je nach der Stärke des Nd. 10—15 ccm beträgt und am besten direkt in einer Mensur aufgefangen wird. Des weiteren sind etliche kolorimetrische Röhren von 2 cm Durchmesser u. in Kubikzentimeter eingeteilt erforderlich. In eine der Röhren giebt man 5 ccm der Normallsg. D, d. h. 0,02 mg Phosphorsäure, u. in eine andere 5 ccm der zu untersuchenden Fl., dann in jede Röhre 2 ccm gelbe Blutlaugensalzlsg. C und schliefslich tropfenweise die saure Lsg. B, bis eine beständige braune Färbung eintritt. Ein Überschufs von Schwefelsäure, welcher die Färbung beeinträchtigen könnte, ist zu vermeiden. Man fügt erforderlichenfalls einige Tropfen W. zu der ersten Röhre hinzu, dafs die 10 ccm voll werden, und erhält so die normale Braunfärbung von 0,02 mg Phosphorsäure als Phosphormolybdat zu 10 ccm verdünnt. Man verd. sodann in der zweiten Röhre die Fl. bis zur Farbengleichheit und liest das gefundene Volum V_1 ab. Die in der zweiten Röhre gefundene Menge Phosphorsäure beträgt $0{,}02 \cdot \frac{V_1}{10}$ mg; für das gesamte Volum V der verd. Lsg., d. h. 5 g Erde, beträgt dieselbe $0{,}02 \cdot \frac{V_1}{10} \cdot \frac{V}{5}$ mg oder endlich auf 100 g Erde $0{,}4 \cdot \frac{V_1}{10} \cdot \frac{V}{5}$ mg. (Annales agronom. **24**. 649; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 50—58.) Haefcke.

Th. Schloesing fils, *Ausnutzung des im Bodenwasser gelösten Kalis durch die Pflanzen.* Die im Bodenwasser gel. Menge Phosphorsäure trägt, wie Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 236; C. **98**. II. 670) bewiesen hat, trotz ihrer geringen Menge sehr wesentlich zur Ernährung der Pflanzen bei. Das Kali ist in dem Bodenwasser ebenfalls nur in sehr geringer Menge gelöst vorhanden, dagegen sind grofse Mengen nicht gel. Kalis im Boden enthalten. Die 3—4 Mill. Kilogramm Ackererde eines Hektars enthalten ca. 3000—4000 kg nicht gelösten Kalis, dagegen 1—5 kg Kali in Lsg. Es ergiebt sich aus den Unterss. des Vf.'s aber, dafs das Kali sich in derselben Weise wie die Phosphors. verhält. In einem gegebenen Augenblicke bedeutet die Menge des gel. Kalis nichts für den Verbrauch einer Ernte. Aber die Menge des gel. Kalis wird ständig, im Mafse wie das Kali verbraucht wird, erneuert. Daher ist das ungelöste Kali für die Ernährung der Pflanzen sehr wichtig, da, wie die Kulturverss. des Vf.'s zeigen, auch die sehr geringen Mengen Kali, welche das Bodenwasser den Pflanzen bietet, in sehr beträchtlicher Weise zur Entw. der Pflanzen (Mais diente zu den Verss.) beiträgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 422—24. [12/2.*].) Hesse.

A. Petermann, *Die Schädlichkeit des perchlorathaltigen Natronsalpeters.* Vf. stellte Topfverss. an, bei welchen Salpeter in Mengen verwendet wurde, die einer Düngung von 800 kg pro Hektar entsprachen. Perchlorat wurde zugesetzt: 0,5%; 1,0%; 3,0%; 5,0% und 10%. Es zeigte sich, dafs bei einem Gehalt von etwa 1% Perchlorat die Anwendung des Natronsalpeters keinerlei Gefahr mit sich bringt. (Bull. Stat. agric. Gembloux **1900**. 5—9.) Haefcke.

P. Mazé, *Untersuchungen über den Einflufs des Salpeterstickstoffs und des Ammoniakstickstoffs auf die Entwickelung des Mais.* Der Mais assimiliert den Salpeter- und den Ammoniakstickstoff gleich gut. In Lsgg., welche den Stickstoff in beiden Formen enthalten, zieht die Pflanze bald die eine, bald die andere vor. Diese Fähigkeit der freien Wahl scheint mit der Zus. der Nährlsgg. zusammenzuhängen. Die Entw. der Pflanzen in Nährlsgg., welche Natronsalpeter enthalten, geht stetig und glatt von statten, so lange der Gehalt an Nitrat sich unter 2°/₀₀ hält. Für schwefelsaures Ammoniak ist die beste Konzentration 0,4°/₀₀. Sie darf nicht über 0,5°/₀₀ steigen. Bei einem Gehalt von 2°/₀₀ schwefelsaurem Ammoniak sterben die Pflanzen in der Nährlsg. schnell ab. Für die Erklärung der Überlegenheit der Salpetersäure gegenüber dem Ammoniak, wie solche in der Praxis zur Genüge durch eine stattliche Anzahl von Erfahrungen erwiesen ist, bleibt allein der schädliche Einflufs der Ammoniaksalze bei einer höheren Gabe als 0,5°/₀₀ und die damit zusammenhängende Reduktion der unterirdischen Organe. Feuchtes Wetter erhöht die Wirksamkeit der Ammoniaksalze; trockenes Wetter erhöht dagegen ihre schädlichen Einflüsse. Es kommt hierbei nicht allein die dadurch beeinflufste Konzentration der Salzlsgg. in Betracht, sondern auch der Umstand, dafs die Feuchtigkeit die Nitrifikation des Ammoniaks begünstigt. Das Ammoniak ist ein ebenso wirksamer Stickstoffdünger, wie der Salpeter, nur mufs es zweckentsprechend angewendet werden. (Ann. Inst. Pasteur **1900.** 26—45. Paris. L'inst. Pasteur.) HAEFCKE.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Spring, *Die Plastizität der festen Körper und ihr Zusammenhang mit der Bildung der Gesteine.* In diesem sehr interessanten Vortrage giebt der Vf. eine zusammenfassende Darst. der Grundidee, die ihn bei seinen zahlreichen Einzeluntersuchungen geleitet hat, und über die Ergebnisse dieser Versuchsreihen. Es schien möglich, dafs die Sedimentärgesteine sich gebildet haben, weil auch die anscheinend nicht plastischen und schweifsbaren Körper diese Eigenschaft unter Druck annehmen. In der That zeigte sich bei vielen Stoffen, insbesondere Metallen, dafs durch Druck allein, ohne Erwärmung aus dem Pulver ein zusammenhängender Block entsteht. Diese Eigenschaft ist bei verschiedenen Metallen ihrer Schweifsbarkeit proportional. Beim Sand genügt aber auch ein Druck von 10000 Atmosphären noch nicht, um eine Verkittung herbeizuführen. Da diesem Druck eine Schichtenhöhe von 50000 m entspricht, ist es unmöglich, dafs die Sandsteine sich allein durch Druck gebildet haben. Bei den Metallen beruht die Verkittung auf der Fähigkeit, auch im festen Zustande Lösungs- und Diffusionserscheinungen zu zeigen. Metalle, die sich gegenseitig lösen, lassen sich auch im festen Zustande vereinigen wie Kupfer mit Zinn und Kupfer mit Zink. Dagegen läfst sich Blei mit Zink nicht durch Druck zusammenschweifsen, wie auch im geschmolzenen Zustande Blei und Zink sich nicht (vollkommen) mischen. Je fester, je weniger flüchtig und je weniger schmelzbar ein Stoff ist, um so weniger läfst er sich durch Druck zusammenschweifsen. Das zeigt sich bei Diamant, Korund, Quarz und anderen Stoffen.

Auch ohne Druck, nur durch blofses Übereinanderlegen glatter Flächen lassen sich solche Metalle, die mit einander mischbar sind, bei höherer Temperatur vereinigen. Das gilt in erster Linie für zwei Stücke aus demselben Metall; bei bei Platin, Gold und Kupfer, bei denen die Versuchstemperatur 1600 und 1800° unter dem F. lag, ebenso wie bei solchen, bei denen der F. nur 200° höher ist als die Versuchstemperatur. Auch Kupfer und Zink backen unter diesen Bedingungen zusammen, indem sich eine Schicht Messing von $^1/_4$ mm Dicke bildet, während auch hierbei Zink und Blei, Zink und Wismut sich nicht vereinigen.

Daſs die festen Stoffe unter Druck in einander diffundieren, ergiebt sich auch aus den Versuchen mit Bariumcarbonat und Natriumsulfat, bezw. Bariumsulfat und Natriumcarbonat, bei denen von beiden Seiten aus ohne Ggw. eines Lösungsmittels unter Druck das nämliche Gleichgewicht erreicht wurde. Chemische Rkk. im festen Zustande können unter Druck aber nur dann erfolgen, wenn dabei das Volum nicht vergröſsert wird. Wo durch die Rk. eine Volumverminderung bewirkt wird, kann bei groſser Beweglichkeit der Moleküle die Rk. unter Druck eintreten wie bei Gemischen von Silber mit Schwefel; sie muſs aber nicht eintreten, wenn die Beweglichkeit fehlt, was bei Gemischen von Zink und Schwefel der Fall ist, obwohl die B. von Schwefelzink auch unter Kontraktion erfolgen würde. Wo aber bei der Vereinigung eine Volumvermehrung eintritt, kann durch Druck nie die Vereinigung bewirkt werden. Es wird im Gegenteil oft durch Druck eine Spaltung herbeigeführt wie beim Hydrat des Schwefelarsens und bei dem Calciumkupferacetat. Auch Umwandlungen einer Modifikation in eine andere, wie von prismatischem Schwefel in oktaedrischen, von Graphit in Diamant werden durch Druck bewirkt, wenn dabei eine Volumverminderung eintritt.

Die Versuche über den Einfluſs des Druckes auf feste Körper boten nicht die Möglichkeit, die B. der Sedimentärgesteine, insbesondere der Sandsteine und Konglomerate zu deuten, weil Quarz nicht plastisch und schweiſsbar wird. Wenn aber W. zugegen ist, so wird durch Druck oft die Bildung einer flüssigen Lsg. begünstigt, die dann verkittend wirkt. In den Sandsteinen und Konglomeraten besteht das Bindemittel aus amorpher wss. Kieselsäure. Das wies der Vf. durch das Verhalten dieser, namentlich der jüngeren, Gesteine gegen Kalilauge nach, durch welche die amorphe Kieselsäure, nicht aber die Quarzkörner gelöst werden, so daſs das Gestein zerfiel. Eine Lsg. von Kieselsäure in W. kann durch Druck entstehen. Tränkt man Sand mit einer kolloidalen Lsg. von Kieselsäure, so tritt kein Zusammenbacken ein, weil beim Eintrocknen die amorphe Kieselsäure sich kontrahiert und von den zu verkittenden Flächen ablöst. Man muſs eben so wie beim Leimen von Holz die zu verkittenden Stücke lose zusammenpressen, damit sie beim Eintrocknen in dem Maſse wie das Bindemittel einschrumpft, nachrücken und die Ablösung von den zu verkittenden Flächen verhindern. Das wird bei der B. der Sandsteine durch den geringen Druck der überliegenden Sandmassen bewirkt. (Bull. Acad. roy. Belgique. [3] **37.** 790—815. [17/12. 99.] Sep. v. Vf.) Bodländer.

Analytische Chemie.

Karl Ipsen, *Ein weiterer Beitrag zum spektralen Blutnachweis.* Vf. hat früher ein Verf. zum spektralen Blutnachweis (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **15.** 111) angegeben, welches darauf beruht, daſs das durch Kupfersulfat-A. bei einer beständigen Temperatur von 38—40° sich lösende Blutrot in Form des sauren Hämatins erscheint, das vor dem Spektralapp. charakterisiert ist durch einen schmalen, scharf begrenzten dunkeln Streifen im roten Anteil des Sonnenspektrums zwischen den Linien C und D. Gelegentliche Beobachtungen über die Einw. des Kaliumacetates auf das Blutrot veranlaſsten den Vf., dieses Salz auf seine Verwendung als Blutextraktionsmittel an Stelle des $CuSO_4$ zu prüfen. Hierbei zeigte es sich, daſs in der That das Kaliumacetat (Kalium aceticum purum) in Verb. mit reinem dest. A. als ein geeignetes Extraktionsmittel des Blutfarbstoffes zu bezeichnen ist. Das Blutrot geht in Form des alkal. Hämatins durch energisches Digerieren bei einer ständigen Temperatur von 38—40° C. in Lsg. u. läſst sich durch Reduktion (gelbes Schwefelammonium) in Stokes' reduziertes Hämatin umwandeln. — Das schon erwähnte, vom Vf. für den Nachweis von verändertem Blut empfohlene Verf. mit geröstetem

Kupfersulfat bei Ggw. von reinem A. ist auch in Fällen von rezenter Blutbesudelung mit Erfolg verwendbar, wenn dem Kupfersulfat-A. gleich anfänglich 1—2 Tropfen reiner konz. Schwefelsäure zugesetzt werden. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **19**. 1—9. Inst. f. gerichtl. Med. Univ. Innsbruck.) PROSKAUER.

F. Poquillon, *Schnelle Methode zur Bestimmung des Thons in der Ackererde.* 10 g Erde werden unter tropfenweisem Zusatz von 25 ccm W. in einer Porzellanschale verrieben, Mischung mit 100—120 ccm einer Lsg. von 1 g NH_4Cl in 1 l W. gerührt u. nach 5 Min. dauerndem Absetzen die klare Lsg. dekantiert. Der Rückstand wird wieder mit 100—125 ccm der NH_4Cl-Lsg. durchgerührt und diese Operation 6—8-mal je nach dem Thongehalt der Erde wiederholt, bis die Lsg. klar ist. Der Rückstand wird mit verd. HCl behandelt, mit W. gewaschen, getrocknet u. gewogen. Das Gewicht giebt die in der Erde enthaltene Menge Sand an. — Die trübe Lsg. wird mit einigen Tropfen HCl zur Lsg. des Kalkes und zur Vollendung der Koagulation des Thons versetzt, dann läfst man die Lsg. klar absetzen, was ca. 2 bis 3 Stdn. dauert. Der ausgeschiedene Thon wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 115—16. 20/2. Lyon. Lab. von COIGNET & Co.) HESSE.

Orme Masson, *Isländischer Kalkspat als Urmafs für die Mafsanalyse.* Der isländische Kalkspat erfüllt hinsichtlich Reinheit, Haltbarkeit und Leichtwägbarkeit alle Anforderungen an ein Urmafs für Mafsanalyse. Zur Einstellung einer Salzsäure verwendet ihn Vf. in folgender Weise: Der Kalkspat wird in Stücke von 1—3 g Schwere zerbrochen, mit verd. S. abgespült, um alles Pulver und die scharfen Ecken zu beseitigen, mit dest. W. gewaschen und bei 100° getrocknet. Man wägt ein oder mehrere Stücke genau ab, giebt sie in ein Becherglas von etwa 100 ccm Fassungsraum, läfst in das gut zu bedeckende Glas genau 20 ccm der zu stellenden S. einfliefsen, stellt das Glas 3—4 Stunden ruhig bei Seite, spritzt nunmehr Deckglas u. Wände ab und hält, wiederum unter guter Bedeckung, etwa eine Stunde eben im Kochen. Die neutrale Chlorcalciumlsg. wird dekantiert, der verbliebene Teil der Kalkspatstücke mit dest. W. gut abgespült, bei 110° getrocknet und zurückgewogen. Hat man genau 20 ccm der S. genommen, so geben die verbrauchten g Kalkspat direkt den Faktor auf Normalsäure an. Bei genauer Innehaltung dieser Arbeitsweise hat Vf. stets tadellose Resultate erzielt. (Chem. News **81**. 73—75. 16/2. [1/1.] Univ. of Melbourne.) WOY.

Edward John Russell, *Bemerkungen über die Bestimmung gasförmiger Schwefelverbindungen.* Vf. teilt volumetrische Bestimmungsmethoden für Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff u. Carbonylsulfid mit. Aufser beim Schwefeldioxyd sind Absorptionsmethoden nicht anwendbar. Die beste Methode ist die Explosion mit Sauerrtoff. Hierbei wird Schwefeldioxyd und -trioxyd gebildet. Die Menge des ersteren wird direkt bestimmt, die des letzteren aus der Kontraktion nach der Explosion berechnet. Schwefeldioxyd wird am besten durch Absorption mit Bleisuperoxyd bestimmt, weil dieses, wenn es frisch gewaschen und nicht zu trocken ist, nur wenig Schwefeltrioxyd durch Oberflächenwirkung aus dem Gemisch von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff liefert. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 41. 22/2.) POSNER.

G. Romijn, *Bestimmung von salpetriger Säyre.* In einer sehr scharfen Kritik des neuen Reagens von ERDMANN (S. 487) behauptet Vf., dafs das Reagens von GRIESS gerade in sehr verd. Lsgg. von salpetriger S. schärfer ist, als das neue Reagens, welches entgegen der Angabe von ERDMANN eine deutlich veilchenblaue Fluoreszenz aufweist. (Chem.-Ztg. **24**. 145—46. 21/2. Apeldoorn.) WOY.

Harry Brearley, *Zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Metalllegierungen durch direkte Verbrennung.* Die Legierungen wurden so weit zerkleinert, dafs sie durch ein

Sieb von 90 Maschen auf den Zoll gingen. Die Verbrennung wurde in einem Porzellanrohr u. einem gewöhnlichen BUNSEN'schen Verbrennungsofen vorgenommen und dauerte stets eine Stunde. Der Kohlenstoffgehalt wurde durch direkte Verbrennung in einem Sauerstoffstrome richtig ermittelt bei Wolfram, Ferrowolfram, Ferrosilicium, Ferrosiliciummolybdän, Molybdän, Molybdännickel, Wolframnickel. Diese Arbeitsweise versagte dagegen vollständig bei Ferromangan, Ferrochrom, Chromnickel und Chrom. Mischte man Ferromangan mit der gleichen Menge Zinkoxyd, so ging die Verbrennung glatt vor sich.' (Chem. News **81**. 91—92. 23/2.) WOY.

Léo Vignon und **Louis Meunier**, *Schnelles Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in verschiedenen Gasen.* Unter Anwendung des in Fig. 24 abgebildeten App. bestimmen Vff. die CO_2 auf folgendem Wege. In das Gefäfs *A* (Inhalt = *V*) werden 40 ccm A. und 10 Tropfen einer Phenolphtaleïnlsg. (5°/₀) gegeben, und der App. mit dem Gas gefüllt. Durch schnelles Öffnen des Hahnes *R'* wird das Gas unter Atmosphärendruck gebracht. Dieser (*H*) und die Temperatur *T* werden notiert. Dann läfst man aus der Bürette *E* tropfenweise eine gesättigte und titrierte Kalklsg., welche bei 15° 1,8 g $Ca(OH)_2$ im Liter enthält, zufliefsen, schliefst den Stopfen *F* und schüttelt um. Die Rotfärbung verschwindet anfangs schneller, später langsamer. Wenn das zu untersuchende Gas NH_3 und H_2S enthält, mufs er vorher durch eine essigsaure Lsg. von Bleiacetat geleitet werden. Zur Einführung des Kalkw. in die Flasche *A* genügt eine Abkühlung derselben mit Wasser. Sind bei der Titration *n* ccm Kalkw. verbraucht worden, so enthält 1 l des Gases bei 0° und 760 mm Druck:

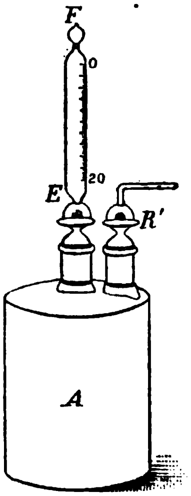


Fig. 24.

$$\frac{19{\cdot}8 \times n(1 + 0{\cdot}0367\,T){\cdot}760}{VH \times 36352{\cdot}5} \text{ Liter } CO_2.$$

Da diese Methode schnell ausführbar ist, kann sie gut benutzt werden, um z. B. von Viertelstunde zu Viertelstunde den Kohlensäuregehalt eines bewohnten Raumes zu ermitteln. Die Entnahme des Gases erfolgt sehr leicht durch einfaches Entleeren der mit W. gefüllten Flasche in den betreffenden Raum. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 513—15. [19/2.*].) HESSE.

Alfred Stock, *Zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums.* Das Verf., welches durch die Verwendung einer Kaliumjodidjodatlsg. als Fällungsmittel charakterisiert ist, wurde bereits S. 489 mitgeteilt; nachzutragen ist Folgendes: Der Nd. stellt, bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft getrocknet, das normale *Aluminiumhydroxyd*, $Al(OH)_3$, dar, doch verändert sich die Zus. etwas mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft; nach dem Liegen über $CaCl_2$ entspricht er der Formel $2Al_2O_3 \cdot 5H_2O$ und nach dem Erhitzen auf 130° der Zus. $3Al_2O_3 \cdot 5H_2O$. Das letztere Hydrat nimmt aus der Luft wieder W. auf unter Übergang in $Al(OH)_3$. — Fällt man das Al mittels $KJ + KJO_3$ in Ggw. von Schwefelsäure und viel K-Salzen, so bleibt der Nd. zwar stets K-frei, enthält aber bei Ggw. von viel H_2SO_4 basische Sulfate; dieselben lassen sich jedoch durch nochmalige Behandlung mit Kaliumjodidjodat aus der Fällung entfernen. — Die *alkalimetrische Alaunanalyse* führt der Vf. wie folgt aus: Das Material (½ g) wird in durch Auskochen von CO_2 befreitem W. (100 ccm) gel., mit 5 ccm 10°/₀iger $BaCl_2$-Lsg. vermischt, auf 90° erwärmt, Phenolphtaleïn zugefügt und nun mit einer ⅕- oder $^1/_{10}$-Normalnatronlauge, welche nach CL. WINKLER

durch $BaCl_2$ carbonatfrei gemacht ist, auf schwach rosa titriert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 548—53. 26/2. [5/2.] Lab. des hautes études de M. HENRI MOISSAN. Paris.) STELZNER.

J. Girard, *Unterscheidung von Blei- und Silbersalzen durch Natriumhyposulfit.* Bleiacetat und -nitrat geben in der Kälte mit Na-Hyposulfit lösliche Doppelsalze, Silbernitrat einen Nd. von Schwefelsilber. Bleisulfat löst sich in der Kälte in Na-Hyposulfit, während mit Silbersulfat Schwefelsilber ausfällt. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 56—57. 15/2.) WOY.

Karl Goldschmidt, *Über Reaktionen des Formaldehyds.* Entsprechend der B. von Anhydro-p-formamidobenzylalkohol aus Formaldehyd u. Formanilid (Chem.-Ztg. **24**. 97) entsteht durch längeres Kochen von Acetanilid mit überschüssigem 40%ig. Formaldehyd und etwas verd. Schwefelsäure Anhydro-p-acetylamidobenzylalkohol. Die rote Lsg. scheidet die weiße Base C_9H_9NO auf Zusatz von Alkali ab, sie wird aus Chlf. durch Ä. gefällt, verharzt leicht.

Nach CARO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 939; C. **92**. I. 742) entsteht durch Einw. von Formaldehyd auf Resorcin Methylenresorcin. Läßt man überschüssigen Formaldehyd auf Resorcin bei Ggw. schwacher Mineralsäuren wirken, so bildet sich sofort als Gallerte ein rötlicher amorpher Körper, unl. in allen Lösungsmitteln nach Auswaschen mit W. ein rotbraunes Pulver mit SS. ziegelrot, mit Alkalien purpurrot, mit NaOH Formaldehyd abscheidend. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{17}H_{16}O_6$.

Läßt man auf Phenol Formaldehyd im Überschuß neben konz. HCl einwirken, so bildet sich in heftiger Rk. ein amorphes, hochmolekulares, sehr schwer zu reinigendes Prod., das ungefähr auf die Formel des Saliretins stimmt. (Chem.-Ztg. **24**. 145. 21/2.) WOY.

R. Truchon, *Nachweis von Saccharin in Nahrungsmitteln.* Die Anwendung von Saccharin nimmt immer mehr zu. Im städtischen Laboratorium von Paris dient zum Nachweis von Saccharin das wie folgt modifizierte Verf. von SCHMITT. Mindestens 200 ccm Fl. werden nach Ansäuern mit Phosphorsäure dreimal mit 35—40 ccm eines Gemisches gleicher Teile Ä. und PAe. ausgeschüttelt, die Ausschüttelungen mit W. gewaschen, in einer Platinschale verdunstet, 5—6 Tropfen einer reinen Natronlauge zugegeben und über einen kleinen Flamme eines Bunsenbrenners vorsichtig eben zum ruhigen Schmelzen gebracht. Das Ende der Rk. wird durch das Verschwinden der kleinen Gasbläschen angedeutet. Man nimmt mit dest. W. auf, säuert mit Schwefelsäure an, schüttelt zweimal mit je 30 ccm Bzn. aus, filtriert, läßt in einem Porzellanschälchen verdunsten und giebt einen Tropfen sehr verd. Eisenchloridlsg. (1:10000) zu. Bei Anwesenheit von Saccharin entsteht die bekannte violette Färbung mit der aus dem Saccharin gebildeten Salicylsäure. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 48—49. 15/2. Städtisches Laboratorium von Paris.) WOY.

R. Schmidt, *Über die Untersuchung von Veilchenpräparaten auf Jonon.* Vf. stellt die in der Litteratur verstreut liegenden Methoden zusammen, wie Jonon qualitativ u. quantitativ nachgewiesen werden kann. Um das Untersuchungsmaterial aus alkoh. Lsgg. (Parfüms) zu isolieren, werden diese in 20 Tle. W. gegossen und mit 10 Tln. Ä. zweimal ausgeschüttelt. Aus Fetten (Pomaden) u. Harzen etc. wird das Öl durch Dest. mit gespanntem Wasserdampf abgetrieben. Pomaden extrahiert man am besten erst mit 80%igem w. A., friert das Fett aus und saugt die alkoh. Lsg. ab. Zum Vorversuch wird das Öl, nachdem es eventuell fraktioniert worden ist, mit p-Bromphenylhydrazin, in 5 Tln. Eg. gel., behandelt. Bei Ggw. reichlicher Mengen Jonon erstarrt das Öl unter B. des Jonon-p-bromphenylhydrazons. Der F. desselben liegt meistens zwischen 110—140°. Je größer der Gehalt des Öles an α-Jonon ist, um so höher ist der F. des p-Bromphenylhydrazons. Mit einiger

Übung kann man aus dem F. bereits annähernd das Verhältnis von α-Jonon zu β-Jonon erkennen.

Trennung der Ketone von andersartigen Beimengungen. Hierzu dient eine von A. v. **Baeyer** in einem Gutachten niedergelegte Methode: 50 g rohes Öl werden mit einer Lsg. von 83 g p-hydrazinbenzolsulfonsaurem Na in 500 ccm H_2O, die mit 2 g konz. H_2SO_4 (in 50 ccm W. gelöst) angesäuert wird, 10 Stdn. geschüttelt, dann 3 g Na_2CO_3 bis zur alkal. Rk. zugesetzt und so viel Ammonsulfat hinzugefügt, dafs drei Schichten entstehen (gewöhnlich sind 200—250 g Ammonsulfat nötig). Die Lsg. wird dann 20-mal mit Ä. extrahiert, die beiden wss. Schichten unter Zusatz von 150 g Phtalsäureanhydrid mit Wasserdampf destilliert und die Destillate im Vakuum fraktioniert. Die Fraktion Kp_{12}. 125—135° enthält das Jonon. — In dem zum Ausschütteln benutzten Ä. sind die Verunreinigungen enthalten. Bei der Spaltung werden die Ketone nicht quantitativ wiedergewonnen. Verlust wenigstens ca. 10%.

Trennung von α-Jonon und β-Jonon und Nachweis nebeneinander (vergl. DRP. 106512 S. 576).

Nachweis von wenig α-Jonon neben viel β-Jonon. Zur quantitativen Best. kann das Verf. des DRP. 106512 auch bei Ggw. von wenig α-Jonon benutzt werden. Zum qualitativen Nachweis des α-Jonons führt, wenn der F. des p-Bromphenylhydrazons (s. oben) die Ggw. geringer Mengen α-Jonon anzeigt, die fraktionierte Krystallisation der Semicarbazone schneller zum Ziele. Das α-Jononsemicarbazon bleibt bei der Umkrystallisation der Semicarbazone aus A. in den Mutterlaugen. Aus diesen wird das α-Jonon dann durch Zerlegen mit H_2SO_4 gewonnen und durch Überführen in das p-Bromphenylhydrazon charakterisiert. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 189—92. 20/2. [Jan.] Holzminden. Lab. v. Haarmann & Reimer.) Hesse.

Jules Wolf, *Über die Bestimmung des Formaldehyds.* Die Bestimmungsweise ist verschieden, je nachdem konz. oder verd. Lsgg. von Formaldehyd vorliegen. In erstem Falle benutzt Vf. die etwas modifizierte Methode von Blank und Finkenbeiner. Von einer 40%ig. Formaldehydlsg. wird 1 ccm, bei verdünnteren Lsgg. ein entsprechendes Quantum genau abgemessen, sofort 10 ccm möglichst genau zu messender dreifach normaler Natronlauge zugegeben und durch 15 ccm eines 12 Vol. %ig. H_2O_2, die man auf 50 ccm verd., oxydiert. Nach 10—15 Minuten giebt man empfindliche Lackmustinktur zu und titriert mit n. Schwefels. zurück. Der Säuregehalt des H_2O_2 ist zu berücksichtigen. Oder man wägt 10 g der Formaldehydlsg. ab, verd. auf 50 ccm und oxydiert hiervon 5 ccm. Bei Lsgg. unbekannten Gehaltes stellt man diesen praktisch erst durch einen Vorvers. ungefähr fest.

Bei sehr verd. Lsgg. benutzt Vf. ein kolorimetrisches Verf., das sich auf der Trillat'schen Rk. gründet. Man kondensiert in einem nahezu völlig angefüllten 50 ccm Kölbchen eine gewisse Menge der Formaldehydlsg. mit 1 ccm Dimethylanilin und 1 ccm Eg. durch 4—5 stündiges Erwärmen auf 60°, neutralisiert, verjagt das Dimethylanilin durch Abdestillieren von 30 ccm Fl., giebt 1 ccm Eg. zu und füllt auf ein bestimmtes Vol. auf. Man vergleicht die auf Zusatz von staubfeinem, aufgeschlämmtem PbO_2 entstehende Blaufärbung mit der Färbung, welche verd. Lsgg. von genau bekanntem Gehalt an Formaldehyd, die gleichzeitig unter genau denselben Bedingungen kondensiert werden, geben.

Bei Ggw. von Äthylalkohol darf zur Kondensation nicht erwärmt werden. Den Vergleichsfl. ist die gleiche M. A. zuzusetzen, wie ihn die zur Unters. kommende Fl. enthält. Äthylaldehyd stört die Bestimmung des Formaldehyds in hohem Grade. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 49—55; Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 87—93. Febr.) Woy.

J. J. A. Wijs, *Zur Bestimmung der Jodzahl.* Zu einer Abhandlung von Lewkowitsch (referiert The Analyst **24**. 257) bemerkt Vf., er stimme mit Lewkowitsch

darin überein, daſs Allylalkohol kein sehr geeigneter Körper sei, um an ihm die Wirkungsweise verschiedener Jodierungsmethoden zu studieren. Vf.'s Verss. mit Allylalkohol (Z. anal. Ch. **37**. 277; C. **98**. II. 394) können für die Bestimmung der Jodzahl des Allylalkohols nicht verwendet werden, wie das Lewkowitsch gethan hat, da der Zweck jener Verss. ein anderer war, und die Jodzahl nach der Arbeitsweise zu .niedrig ausfallen muſste. Die Unterschiede der Jodzahlbestimmung des Allylalkohols vom Vf. (419—420) und von Lewkowitsch (429 u. 425) werden wohl ihren Grund in der Verschiedenheit des Jodüberschusses haben. Wenn bei Lewkowitsch die Lsg. von Chlorjod in 95 %ig. Essigs. nach 16 Stunden ihren Jodwert um 4 % verändert hat, so kann dieses nur in einer Unreinheit der verwendeten Essigs. seinen Grund haben. Die von Lewkowitsch verlangte Einwirkungszeit von 6—7 Stunden genügt nur bei einer frisch bereiteten Hübl-Lsg., ältere Lsgg. müssen 24 Stunden einwirken können (vgl. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 29; C. **99**. I. 646).

In der sich anschlieſsenden Diskussion weist Lewkowitsch darauf hin, daſs bei Angabe des Jodüberschusses ein Miſsverständnis bestehe. Während Wijs, wenn von 100 Tln. vorhandenen Jods 25 Tle. verbraucht würden, von einem Überschuſs von 75 % spreche, würde er selbst in diesem Falle einen Überschuſs von 300 % als vorliegend erachten. Durch eine mitgeteilte Versuchsreihe erweist Lewkowitsch, daſs bei den Verss. die Jodzahlen gröſsere, dem wechselnden Jodüberschuſs nicht korrespondierende Differenzen zeigten, die er auf Nebenrkk. zurückführe, wie auf solchen wohl auch die Verschiedenheiten der Jodzahlen des Allylalkohols beruhen dürften. Man muſs so viel Jod nehmen, daſs etwas mehr übrig bleibt, als addiert worden ist, also 100—150 %. (The Analyst **25**. 31—35. [6/12. 1899.] Vortrag in London.) Woy.

Alfred C. Chapman, *Eine Methode zur Unterscheidung von Hopfen u. Quassia.* Die zu prüfende Fl. wird zur Trockne eingedampft, in einem Luftbade völlig getrocknet, der Rückstand gepulvert und mit Ä. extrahiert. Das eingetrocknete äth. Extrakt wird mit einer durch Ätzkali alkal. gemachten Kaliumpermanganatlsg. oxydiert. Das eingedampfte Filtrat giebt nach dem Ansäuern, wenn Hopfen zur Verwendung gekommen ist, einen sehr charakteristischen Geruch nach Baldriansäure, bei Verwendung von Quassia entweder nur einen Geruch nach Essigsäure oder einen unbestimmten Geruch, der aber keinesfalls mit dem der Baldriansäure verwechselt werden kann. (The Analyst **25**. 35—37. [6/12. 1899.].) Woy

Martin Lehmann, *Quantitative Bestimmung des Jodoformgehaltes in Verbandstoffen auf maſsanalytischem Wege.* 10 g des Verbandstoffen werden in einem 250 ccm fassenden Glasstöpselglase mit 100 g Spiritus äthereus von 15—20° C. übergossen u. unter öfterem Umschütteln 30 Min. stehen gelassen. 10 g der Lsg. werden in einem Erlenmeyerkolben mit 15—20 Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt, ein Überschuſs von $^1/_{10}$ n. Silberlsg. zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch nach salpetriger S. verschwunden, u. die Fl. über dem Jodsilber farblos ist. Man verd. nach dem Erkalten mit 125—150 ccm W. u. titriert den Silberüberschuſs nach Volhard zurück. (Pharm. Ztg. **45**. 143. 21/2. Würzburg.) Woy.

Franz Freyer, *Die Bestimmung des Zuckers in Glycerinseifen.* Als Glycerinseifen bezeichnet man im Handel gewöhnlich alle durchscheinenden Toilettenseifen, auch wenn dieselben kein Glycerin als Füllmaterial enthalten. Neuerdings wird mit Vorliebe Rohrzucker statt Glycerin genommen, meist 10—15 %, da solche Seifen eine höhere Temperatur gut vertragen, ohne Fl. auszuschwitzen. Bei der Analyse ist neben Rohrzucker auch auf Invertzucker, Dextrose und Dextrin zu achten. Vf. löst 16,28 g Seife, d. i. $^1/_4$ Normalgewicht für 250 ccm, in 50—100 ccm W. auf dem Wasserbade, giebt unter starkem Umrühren so viel 10 %ige Chlorbariumlsg. zu, bis die Schaumb. aufhört, und füllt auf 260 ccm auf, wobei das Vol. des Bariumnd. mit

10 ccm berücksichtigt ist. Das Filtrat wird direkt polarisiert, dann auf reduzierende Zucker geprüft, event. invertiert und wieder polarisiert, oder der Zucker nach der Inversion gewichtsanalytisch bestimmt. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 25—26. 15/1. K. k. landwirtsch. Chem. Versuchsstation in Wien.) Woy.

Ph. Chapelle, *Eine neue Methode zur Bestimmung reduzierender Zucker unter Anwendung einer Zentrifuge.* Vf. verwendet eine FEHLING'sche Lsg., welche im Liter 35 g Kupfersulfat, 115 g Ätznatron, 70 g Ätzkali u. 92 g Weinsäure enthält. 25 ccm dieser Lsg. werden in einem gewogenen Reagensrohr von ca. 55 ccm Fassungsraum in der Kälte mit einer zur völligen Reduktion des Kupfers nicht genügenden Menge Zuckerlsg. versetzt, zu genau 37,5 ccm aufgefüllt und in ein bei 108—110° sd. Chlorcalciumbad eingestellt. Bis zum Kochen vergehen 3—4 Minuten, man hält dann bei Dextrose und Invertzucker 2 Minuten, bei Milchzucker 6 Minuten im Kochen. Das Rohr wird nunmehr sofort zentrifugiert, wodurch sich das Cu_2O so fest an die Wand anlegt, dafs die Fl. ohne Verlust abgegossen werden kann. Man läfst gut abtropfen, wäscht einmal mit sd. destilliertem W. nach, zentrifugiert wieder, giefst das W. ab, trocknet das Rohr in einem Luftbade bei 150—180°, was 3—4 Minuten in Anspruch nimmt, u. wägt das erkaltete Rohr. Parallelbestimmungen stimmen selten schlechter als auf 0,5 mg Cu_2O. Die Röhrchen sind jedesmal neu zu tarieren, da sie durch das Alkali 2—3 mg verlieren. Das Gewicht des Cu_2O ändert sich während 24 Stunden weder im Trockenofen bei 150°, noch bei gewöhnlicher Temperatur.

Zwischen der Menge des reduzierten Zuckers x und dem gewogenen Cu_2O y besteht folgende Gleichung:

$$y = Ax^2 + Bx + C.$$

Es wurde gefunden für Dextrose:

$$y = -0{,}0025\, x^2 + 2{,}35\, x + 3{,}5,$$

für Invertzucker, auf Rohrzucker berechnet:

$$y = -0{,}0025\, x^2 + 2{,}40\, x + 2{,}5,$$

für Milchzucker:

$$y = -0{,}00025\, x^2 + 1{,}435\, x + 6{,}8.$$

Eine Tabelle giebt die dem gefundenen Gewicht Cu_2O entsprechenden Mengen Dextrose, Invertzucker, Rohrzucker und Milchzucker von 5 zu 5 mg. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 41—44. 15/2.) Woy.

Giulio Morpurgo u. Alb. Götzl, *Die Untersuchung des Baumwollsamenöls auf eine Fälschung mit Maisöl.* Veranlafst durch einen Fall, bei welchem in Triest eine Partie Baumwollsamenöl zurückgewiesen wurde, weil sie angeblich mit Maisöl verfälscht sei, haben Vff. verschiedene authentische Proben Cottonöl u. Maisöl analysiert und hierbei gute Übereinstimmung der Konstanten mit den bisherigen Litteraturangaben gefunden. Beide Öle unterscheiden sich wesentlich nur in der Jodzahl und dem F. der Fettsäuren. Erstere ist beim Cottonöl 111—113, beim Maisöl war sie in einem Falle 130,2, in einem zweiten 151,4. F. der Cottonölfettsäuren ist 36—37°, der Maisölfettsäuren 18—20°. Verss. zeigten, dafs 25 % Maisöl zugegeben werden können, ohne dafs sich Jodzahl und F. der Fettsäuren wesentlich ändern.

Da zur Zeit Maisöl teurer ist, als Cottonöl, so dürfte eine Fälschung nicht sehr wahrscheinlich sein, vielleicht aber aus dem Grunde erfolgen, um den Erstarrungspunkt des Cottonöls herabzusetzen und ihm so den Anschein einer abgelagerten, sogen. Winterware zu geben. Geruch- u. Geschmackproben lassen im Stich. Vielleicht könnte wegen der leichten Oxydierbarkeit des Maisöls eine erhöhte Säurezahl

des Cottonöls auf eine Beimischung hindeuten. (Österr. Chemiker-Ztg. 3. 53—54. 1/2. Chem. Anal. Lab. MORPURGO-SUTTINA in Triest.) WOY.

Bibliographie.

Arthus, M., Eléments de Chimie physiologique. 3. édition, revue et augmentée. Paris 1899. 8. av. figures. toile. Mark 3,50.

Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. 3., umgearbeitete Auflage. Hamburg 1899. gr. 8. — Lieferung 102—105 (Band IV. Liefg. 26); LXVIII. SS. u. SS. 1601—1821. Jede Liefg. Mark 1,80.

Das nun abgeschlossene Werk, 4 Bände. 1894—99. 1627, 2266, 1058 und 1907 SS. Mark 189, in 4 Halbfranzbänden Mark 207.

Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. Ergänzungsbände. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigiert von **P. Jacobson**. (4 Bde.) Leipzig 1900. gr. 8. — Lieferung 1. Mark 1,80.

Die Ergänzungsbände erscheinen in Lieferungen zum Preise von je Mark 1,80.

Bräuer, P., Aufgaben aus der Chemie und physikalischen Chemie. Nebst Auflösungen. Leipzig 1900. gr. 8. IV u. 69 SS. cart. Mark 1,40.

Clerc, L. P., La Chimie du photographe. (5 volumes.) Vol. IV: Les bains photographiques. Paris 1900. 8. av. figures. Mark 1,50.

Volume I—III. 1898—99. 134, 148 et 96 pg. av. figures. Mark 4,50.

Cooper, A. J., Elementary practical Chemistry. London 1899. 8. 94 pg. with 44 illustrations. cloth. Mark 2,20.

Dieterich, K., Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze, nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie. Berlin 1900. XVI u. 286 SS. Leinenband. Mark 7.

Faraday and Schoenbein, Letters, 1836—1862. Edited, with notes, by **G. W. Kahlbaum** and **F. V. Darbishire**. London 1899. 8. cloth. Mark 13,50.

Jaubert, G. F., Matières odorantes artificielles. Paris 1900. 8. 190 pg. Mark 2,20.

Langmeier, A. C., and Baskerville, Ch., Index to the Literature of Zirconium. Washington 1899. roy. 8. 29 pg. Mark 2.

Lehfeldt, R. A., Textbook of physical Chemistry. London 1899. 8. 320 pg. cloth. Mark 7,80.

Malmborg, C. v., Om Acetylenbelysning. Stockholm 1899. 8. 176 pg. mit 88 Abbildungen. Mark 3,20.

Maquenne, L., Les Sucres et leurs principaux dérivés. Paris 1900. gr. in-8. VI et 1032 pg. rel. en toile. Mark 13.

Mazzara, G., Lezioni di Chimica generale, dettate nella R. Università di Parma nell' anno accademico 1898—99. Parma 1899. 8. 489 pg. c. figure.

Meijer, H. A., Beknopt Leerboek der organische Chemie. Groningen 1900. 8. Mark 4.

Pouchet, G., Leçons de Pharmacodynamie et de Matière médicale. Série I. Paris 1899. gr. in-8. 700 pg. av. 44 figures. Mark 12.

Pozzi-Escott, E., Analyse microchimique et spectroscopique. Paris 1900. 8. 192 pg. av. 40 figures. Mark 2,20.

Richmond, H. D., Dairy Chemistry. Practical handbook. London 1899. 8. 404 pg. with tables and illustrations. cloth. Mark 16,50.

Rocques, X., Le Cidre. Paris 1900. 8. 171 pg. av. 22 figures. Mark 2,20.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. W. AHRENS. Band IV. Heft 11 und 12: **Schmidt, J.**, Über die Halogen-

alkylate und quarternären Ammoniumbasen. Stuttgart 1899. gr. 8. SS. III und 421—474. Mark 2.

Band IV, jetzt vollständig, 477 SS. mit 46 Abbildungen. Mark 12.

— Dieselben. Band V. Heft 1: **Van't Hoff, J. H.**, Über die Theorie der Lösungen. Stuttgart 1900. gr. 8. SS. 1—30. Mark 1.

Subskriptionspreis für den vollständigen Band (12 Hefte) Mark 12.

Sestini, G., Elementi di Analisi chimica qualitativa. Livorno 1899. 8. 108 pg. c. figure. Mark 1,60.

Traube, M., Gesammelte Abhandlungen. Berlin 1899. gr. 8. XII u. 583 SS. mit 1 Bildnis. Mark 18.

Treadwell, F. P., und **Meyer, V.**, Tabellen zur qualitativen Analyse. 4., verbesserte und vermehrte Auflage, neu bearbeitet von **F. P. Treadwell**. Berlin 1900. gr. 8. cart. Mark 4.

Wilbrand, F., Über Ziel und Methode des chemischen Unterrichts. Ein Beitrag zur Methodik. 2. Auflage. Hildesheim 1900. gr. 8. III u. 58 SS. Mark 1,20.

Wills, G. S. V., Elements of Pharmacy, designed as a textbook for Students preparing for the various examinations in Pharmacy. 9. edition. London 1899. 8. 296 pg. cloth. Mark 6,70.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Fette und Öle. **L. Allen**, Berlin und **D. Holde**, Charlottenburg, *Verfahren zur Gewinnung der Rückstände von Fett u. dergl. aus Entfärbungspulvern.* Fett, Öl, Mineralöl etc. werden aus den zur Entfärbung derselben dienenden Bleicherden unter Wiederbelebung der letzteren dadurch entfernt und gewonnen, daſs diese Entfärbungspulver mit W. bezw. Wasserdampf unter Druck bei höherer Temperatur behandelt werden. (Patentbl. **21.** 12. DRP. 106119. 29/11. 98.)

Wilh. Stelzer, Deutsch-Wilmersdorf und **Paul Opitz**, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Petroleum.* Das Petroleum erhält einen Zusatz von Terpentinöl oder anderen ätherischen Ölen, welche die Eigenschaft haben, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und ihn an andere Körper wieder abzugeben, worauf in dieses Gemisch Luft eingeleitet wird. Der Sauerstoff der letzteren wird durch die betreffenden Öle auf die im Petroleum enthaltenen Verunreinigungen übertragen, wodurch diese verharzt werden. Die gebildeten Harze werden mit Natronlauge oder konz. Schwefels. ausgeschüttelt und so entfernt. (Patentbl. **21.** 61. DRP. 106516. 16/2. 98.)

Nahrungsmittel. **A. Dubuisson**, Schaerbeck-lez-Bruxelles, Belgien, *Pumpvorrichtung zum Befördern von flüssigem, insbesondere sterilisiertem Fett durch eine Anzahl von Druckrohren, in welchen das Fett erstarrt.* (Patentbl. **21.** 21. DRP. 105243. 28/1. 99.)

Paul Opitz, Tempelhof b. Berlin, und **Hermann L. Jahrsetz**, Schöneberg b. Berlin, *Verfahren zum Trocknen und Konservieren von Fleischwaren.* Das Verfahren zum Trocknen und Konservieren von Fleischwaren besteht darin, daſs diese Stoffe der Einw. eines stark bewegten Luftstromes, welcher eine Temperatur von 8—12° hat, ausgesetzt werden. Dieser wird dadurch erzeugt, daſs zwei oder mehr unter Druck oder Zug stehende, regulierbare Luftströme von nicht ganz gleicher Stärke in dem die Fleischwaren enthaltenden Raum so gegeneinander geführt werden, daſs infolge des gröſseren und geringeren Widerstandes und des steten Nachströmens neuer Luftpartikelchen eine oscillierende Bewegung entsteht. Durch diesen Luftstrom werden die im Trockengut enthaltenen Wasserteilchen aufgesaugt und zu gleicher Zeit die Poren der Auſsenfläche geschlossen, so daſs eine natürliche Hülle gebildet wird, welche die Fleischwaren gegen schädliche äuſsere Einflüsse schützt. (Patentbl. **21.** 21. DRP. 106054. 25/9. 98.)

Eugène Firminhac, Paris, *Verfahren zum Konservieren von Früchten mittels Kälte.* Die Früchte werden zunächst einer Vorbehandlung mit dampfgesättigter Luft von etwa 2° unterworfen. Infolge der Berührung der Luft mit den Früchten und den Wänden der Kammern, in welchen sich erstere befinden. steigt die Lufttemperatur um 2—3°. Da nun die Luft nicht mehr mit Wasserdampf gesättigt ist, so entzieht sie den Früchten einen Teil ihres Wassergehaltes, so daſs eine mäſsige Saftkonzentration eintritt. Die so behandelten Früchte werden nun der Einw. trockener Luft von wenigstens — 4° unterworfen, worauf sie sich nach der Herausnahme aus den Kammern mehrere Tage in unverändertem Zustand erhalten. (Patentbl. **21**. 21. DRP. 106055. 18/12. 98.)

Carl Braune, Stuttgart, *Pasteurisierapparat für Milch und andere Flüssigkeiten.* Der Milchkessel ist oben ringförmig erweitert, und dieser Ring enthält einen Abzugskanal für die Heizgase, so daſs der obersten Schicht der zu pasteurisierenden Milch noch Wärme unmittelbar zugeführt wird, um ein Abkühlen der obersten Schicht zu verhindern. (Patentbl. **21**. 86. DRP. 106467. 28/12. 98.)

Illius Augustus Timmis, London-Westminster, *Verfahren zur Gewinnung von Nährstoffen aus Knochen und Sehnen von Tieren.* Knochen und Sehnen von Tieren werden fein gemahlen und zunächst behufs Gewinnung der gerinnbaren, eiweiſsartigen Nährstoffe bei einer Temperatur, welche 50° nicht überschreitet, mit W. behandelt. Der Rückstand wird hierauf bei einer Temperatur von über 100° einer wiederholten Auslaugung mit W. unterworfen, wodurch alle l. phosphorsauren und anderen Salze gewonnen werden. (Patentbl. **21**. 68. DRP. 106236. 26/6. 98.)

Wilhelm Evertz, Krefeld, *Verfahren zum Konservieren von Brot.* Frisch gebackenes Brot wird in noch heiſsem Zustande in hermetisch verschlieſsbare, der Form und der Gröſse des Brotes entsprechende Behälter gebracht. Über dem Boden der letzteren befindet sich ein Rost, unter welchem sich das aus dem heiſsem Brot austretende W. ansammelt, welches im Laufe der Zeit von dem Brot wieder aufgesaugt wird. (Patentbl. **21**. 21. DRP. 106237. 27/7. 98.)

Zucker. **Johannes C. Boot**, Klatten, Insel Java, Holländisch Indien, *Neuerung beim Entfärben von Zuckerlösungen durch Zink und schweflige Säure.* Nachdem die Zuckerlsg. in bekannter Weise durch Zink und schweflige S. entfärbt ist, wobei sich zunächst Zinkhydrosulfit bildet, wird zur Fällung des schädlichen Zinks aus der Zuckerlsg. ein l. Ferrocyanür, z. B. Ferrocyankalium, zugesetzt, wobei auch Spuren Eisen und gewisse organische Verunreinigungen mit ausfallen. (Patentbl. **21**. 54. DRP. 106121. 25/8. 98.)

Johannes C. Boot, Klatten, Insel Java, Holländisch Indien, *Neuerung beim Entfärben von Zuckerlösungen durch schweflige Säure.* Das Verf. gemäſs DRP. 106121 (s. vorstehend) wird dahin abgeändert, daſs nach der Behandlung mit schwefliger Säure (ohne Zink) ein l. Ferrocyanür zugesetzt wird. Dieses fällt die vorhandenen Spuren Eisen, welche sonst bewirken, daſs der entfärbte Saft sich im Verlauf des Verfahrens von Neuem färbt, was auf die Oxydation von Eisensalzen zurückzuführen ist. (Patentbl. **21**. 54. DRP. 106122. 12/2. 99.)

Gährungsgewerbe. **Franz Haſslacher**, Frankfurt a. M., *Dämpf-, Maisch- und Gährgefäſs.* (Patentbl. **21**. 2. DRP. 105565. 27/11. 98.)

Julius Declercq, Roubaix, Nord, *Trommel zur Herstellung von Malz.* Die Luft wird in die Trommel von beiden Stirnseiten aus gleichzeitig durch ein innerhalb der Trommel befindliches Siebrohr zugeführt. Das Siebrohr enthält im Innern, in einigem Abstand von einander, durchbrochene Scheiben, deren Durchbrechungen nach der Mitte der Trommel zu kleiner werden. (Patentbl. **21**. 2. DRP. 105625. 5/3. 98.)

Reproduktion, Photographie. **H. J. Burger**, *Buntdruck-Verfahren.* Das Verf. nach Patent 46114 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**., R. 122) wird dahin abgeändert, daſs nur die kalten Töne mit positiv druckenden Platten, die warmen Töne dagegen mit negativ druckenden Platten gedruckt werden, damit in den Lichtern wirklich Farbe enthalten ist. (Patentbl. **21**. 22. DRP. 106092. 1/1. 98.)

Emanuel Spitzer, München, *Verfahren zur Herstellung von Zeichnungen für photomechanische Reproduktion.* Die Zeichnungen werden statt auf Kreidepapier, wie bisher auf dünnem Gewebe angelegt, wodurch eine gröfsere Mannigfaltigkeit des Korns erhalten wird. (Patentbl. **21**. 22. DRP. 106093. 10/4. 98.)

Enrique Goldschmidt, Charlottenburg, *Verfahren zur Schnellphotographie.* Ein unfixiertes Trockenplattennegativ wird auf Entwicklungspapier kopiert. Eine etwaige Nachwirkung von in der Negativschicht zurückgebliebener Entwicklersubstanz wird durch Baden des Negativs in Bromkalilsg. aufgehoben oder wenigstens verzögert. (Patentbl. **21**. 22. DRP. 106095. 22/7. 98.)

Gustave Itasse, Paris, *Verfahren zum Kopieren graphischer Erzeugnisse.* Ein Blatt Papier oder dgl. wird mit einer Lsg. von mit Fett oder Harz versetzter Nitrocellulose überzogen, vor dem völligen Trocknen auf das Original gelegt und fest angedrückt. Hierdurch werden die Farbteilchen des Originales (Fettfarben, Kreide, Kohle, Tinte etc.) zunächst aufgelockert u. dann durch die eintrocknende Lsg. oberflächlich abgerissen, so dafs beim Abnehmen ein Spiegelbild des Originals auf dem präparierten Papier abgezogen ist. Durch Befeuchten des Papiers mit Ä., Ätheralkohol, Aceton und dgl. und abermaliges Andrücken kann man dieses Spiegelbild wieder als richtiges Bild auf jeden beliebigen Untergrund übertragen. Auch altpräpariertes Papier kann man in gleicher Weise benutzen, wenn man die Oberfläche vorher mit einem der oben genannten Lösungsmittel anfeuchtet. (Patentbl. **21**. 6. DRP. 106334. 24/11. 97.)

Joseph Spedding Curwen und **Alfred Herbert**, Plaistow, England, *Waschmittel für lithographische Steine.* Das Waschmittel für lithographische Steine ist durch den Zusatz einer alkalischen Erde oder einer Verb. der letzteren zu einem Gemisch eines Aluminiumsalzes und einer S. gekennzeichnet. (Patentbl. **21**. 6. DRP. 106335. 4/2. 98.)

Max Levy, Berlin, *Platten zur Photographie mit Röntgenstrahlen.* Zur Photographie mit Röntgenstrahlen werden doppelseitig mit Emulsion begossene Platten verwendet, so dafs gleichzeitig zwei Bilder entstehen, die in der Durchsicht schärfere Kontraste ergeben als ein einzelnes. (Patentbl. **21**. 49. DRP. 106576. 27/1. 97.)

Waschen, Bleichen, Appretieren, Färben. **Heinr. Laag & Cie.**, Düsseldorf, *Verfahren zum Färben von Geweben auf dem Jigger (Breitfärbemaschine mit Geweberücklauf).* Zwecks Erzielung einer möglichst gleichmäfsigen Ausfärbung des Gewebes wird unter Anwendung zwangläufig getriebener Wickelwalzen die Flotte in einer der Gewebebahn entsprechenden Menge und einer der beabsichtigten Färbung entsprechenden Stärke in einem Bottich fertig angesetzt und erst dann aus diesem in den Jiggerbottich ohne Unterbrechung vollständig eingeführt, während das Gewebe seine Umlaufsbewegung mit wachsender Geschwindigkeit ausführt. Das Zuführen der Flotte erfolgt durch Spritzrohre, welche die Flotte gegen das Gewebe leiten. (Patentbl. **21**. 3. DRP. 106342. 12/11. 97.)

Joseph Schneider, Hrdly-Theresienstadt, *Träger zur Behandlung von Garnsträhnen mit Flüssigkeiten, insbesondere zur Behandlung von Baumwollgarn in gespanntem Zustande mit Alkalien.* (Patentbl. **21**. 55. DRP. 106590. 27/4. 97.)

Albert Römer u. **Ewald Hölken**, Barmen, *Selbstthätig wirkende Garnspannvorrichtung für Maschinen zum Imprägnieren, Waschen, Spannen u. Trocknen von Strähngarn.* (Patentbl. **21**. 55. DRP. 106593. 17/12. 97.)

Theodor Jacob Godt, Kopenhagen, *Färbevorrichtung mit durch ein Flügelrad angehobener kreisender Flotte.* (Patentbl. **21**. 74. DRP. 106594. 21/12. 97.)

Nicolas Istomin, Moskau, *Vorrichtung zum Mercerisieren von Strähngarn.* Das Garn wird nach dem durch DRP. 102672 (vergl. C. **99**. II. 327) geschützten Verf. mercerisiert, indem es auf konzentrisch angeordnete, einen Haspel bildende Stäbe aufgelegt wird, die, mit einem Ende frei pendelnd, auf einer im Behälter umlaufenden Scheibe befestigt sind, in deren Drehaxe die Zuführung der Lauge erfolgt. Die Haspelstäbe können radial verstellbar zur Erzielung einer veränderlichen Spannung angeordnet sein. (Patentbl. **21**. 56. DRP. 106596. 13/3. 98.)

Heinr. Schirp u. **Friedr. Hoffmann**, Barmen, *Vorrichtung zum Imprägnieren, Bleichen, Färben, Waschen, Spülen, Schleudern u Trocknen von Textilstoffen.* (Patentbl. **21.** 74. DRP. 106598. 18/11. 98.)

Wilhelm Simon, Barmen, *Vorrichtung zum Färben, Waschen, Bleichen etc. von Garnen in aufgewickeltem Zustande.* (Patentbl. **21.** 56. DRP. 106600. 4/2. 99.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung echter Druck- und Färbetöne mit Hilfe von Indigo.* Das nach dem Hauptpatent mit feinverteiltem Indigo durchtränkte, gedämpfte, degummierte und geseifte Gewebe wird zur Erhöhung der erhaltenen grauen Indigodruck- u. Färbetöne nochmals längere Zeit (1—2 Stunden) bei hohem Druck (0,7 bis 1 Atm.) gedämpft. Bei Anwendung des Verf. des Hauptpatentes auf Seide und Wolle mufs ohne Überdruck gedämpft werden. (Patentbl. **21.** 56. DRP. 106708. 26/2. 98.; Zus.-Pat. zu 101190. 6/1. 98.; vgl. C. **99.** I. 1092.)

Anstriche. **Kurt Rohloff**, Grofs-Lichterfelde b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer Grundierungsmasse für Ölfarbenanstriche.* Zur Herstellung der Grundierungsmasse, welche als Untergrund für Ölfarbenanstriche dienen soll, läfst man eine h. Leimlsg. durch Zusatz einer Chromalaunlsg. aufquellen u. versetzt darauf die Leimmasse mit Talg u. einem fetten Firnis, dem als Bindemittel Holzessig oder eine ähnliche S. zugesetzt ist. (Patentbl. **20.** 11. DRP. 106032. 7/9. 98.)

Rudolf Kefsler, Elberfeld, *Verfahren zur Imitation von Marmor.* Das Verf. zur Nachahmung von Marmor auf Gegenständen aller Art besteht darin, dafs auf eine Lsg. von Metallsalzen, z. B. Kupfervitriol, Ölfarbe gespritzt und nach gehöriger Verteilung mittels einer mit klebrigem Lack bestrichenen Fläche abgehoben wird. Um noch bessere Effekte zu erzielen, wird Farbstoff, der mit einer alkoh. Lsg. von Schellack angerührt ist, auf die auf dem Kupfervitriol schwimmende Farbschicht gespritzt und diese gemischte Schicht mit dem mit Klebstoff versehenen Gegenstand von der Kupfervitriollsg. abgehoben. Bekannten, namentlich dem in „Muspratt, Handbuch der technischen Chemie“, 3. Aufl., **5.** 895 und 896 beschriebenen Verf. gegenüber besteht das Wesentliche der vorliegenden Erfindung darin, dafs an Stelle des beschriebenen, aus Traganthgummischleim und Flohsamen hergestellten Marmorierwassers ein solches tritt, welches aus Lsgg. von Metallsalzen, beispielsweise Kupfervitriol, besteht. Während ferner nach Muspratt die Herstellung derart geschieht, dafs auf das Marmorierwasser auf einander folgend verschieden getönte, mit W. u. Ochsengalle angeriebene Farben u. auf diese Wassertropfen gespritzt werden, wird bei dem vorliegenden Verf. die auf das Marmorierwasser gespritzte Farbe, die beliebig hergestellt sein kann, stellenweise durch Aufspritzen von mit alkoh. Schellacklsg. verdünnte Farbe verdrängt, wodurch überraschend naturgetreue Effekte erzielt werden. (Patentbl. **21.** 11. DRP. 106035. 11/10. 98.)

Edmund Kolbig, Zeitz, *Rauchapparat zur Verhütung von Bläschen bei dem Lackieren.* Zur Verhütung der Bläschenbildung wurden bisher die Gegenstände während des Auftragens des Lackes mit der Mundpfeife angeraucht. Als Ersatz des letzteren soll vorliegender Apparat dienen, welcher den Rauch mittels eines Blasebalges aus einer grofsen Tabakspfeife ansaugt u. gegen das Werstück bläst. (Patentbl. **21.** 11. DRP. 106038. 3/2. 99.)

Carl Jung, Adolf Brecher u. **Adolf Kittel**, Wien, *Isoliermasse.* Die M. besteht aus einem Gemisch von aus Magermilch gewonnenen Caseïn mit in A. bezw. Terpentinöl gelösten Harzen, vornehmlich Mastix oder Sandarak nebst etwas Bernstein. (Patentbl. **21.** 10. DRP. 106446. 6/12. 98.)

Kochen u. **Beeck**, Krefeld, *Verfahren zur Herstellung eines Beizpulvers.* Zur Herstellung des Beizpulvers, welches sich zur schnellen Bereitung von Beize oder einer Vorstrichmasse eignet, wird eine in gewöhnlicher Weise durch Aufquellen und Kochen von Leim erhaltene Leimlsg. so weit mit calciuierter Soda versetzt, bis eine fast trockene M. entsteht, welche nach völligem Erhärten gepulvert wird. Diesem Leimpulver werden Seife und Alaun zugemischt. (Patentbl. **21.** 61. DRP. 106723. 2/11. 98.)

Paul Nauhardt, Paris, *Verfahren zur Herstellung eines festhaftenden Anstriches auf Aluminium.* Ein festhaftender Anstrich auf Aluminium wird dadurch hergestellt, daſs Aluminium mit einer kalten Lsg. von Gummilack in Ammoniak bestrichen und sodann auf etwa 300° erhitzt wird. (Patentbl. **21.** 35. DRP. 106964. 29/12. 98.)

Farbstoffe. **Badische Anilin- und Sodafabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes der Naphtalinreihe.* In dem DRP. 101371 (vgl. C. **99**. I. 1089) ist eine neue Leukoverb. beschrieben, welche entsteht, wenn man das bei der Darst. von Naphtazarin auftretende wasserlösliche Zwischenprod. mit einem Reduktionsmittel behandelt. Diese Leukoverb. geht durch Behandeln mit rauchender Schwefels. in einen prachtvollen blauen Farbstoff über, welcher gebeizte wie ungebeizte Wolle in so reinen blauen Nüancen anfärbt, wie solche seither nur mit Anilinfarben erzielt werden konnten. Zur Darst. dieses Farbstoffes verfährt man beispielsweise wie folgt:

10 kg obiger Leukoverb. werden in 100 kg rauchender Schwefels. von 23 °/₀ Gehalt an freiem SO_3 eingetragen, u. das Gemisch wird 2 Stdn. auf ca. 100° erhitzt. Man gieſst die Schmelze auf 2000 kg Eis und fällt die blaue Lsg. mit Kochsalz aus.

Der neue Farbstoff zeigt folgende Reaktionen: Aussehen: indigoblau, Lsg. in W.: blau, Lsg. in Schwefels. 66° Bé.: gelb, Lsg. in Natronlauge: blau; ein Überschuſs scheidet den Farbstoff aus, Erhitzen mit verdd. Mineralsäuren: fuchsinrot. Durch Behandlung dieses blauen Farbstoffes mit einem Reduktionsmittel, z. B. Zinnsalz u. Salzs. oder Natriumhydrosulfit, entsteht die zugehörige Leukoverb., die in grauen Nadeln krystallisiert. Dieselbe färbt Wolle ebenfalls rein blau an und kann daher zum Färben der Wolle an Stelle des Farbstoffes selbst Verwendung finden. (Patentbl. **21.** 10. DRP. 106029. 13/4. 98.)

The Clayto Aniline Co. Limited, Clayton-Manchester, England, *Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger substantiver Farbstoffe.* Erhitzt man *Nitrosophenol* mit einer wässerigen Lsg. von Natriumthiosulfat u. überschüssiger Minerals. zum Kochen, so scheidet sich unter Entwickelung von schwefliger S. ein Farbstoff als unlöslicher Niederschlag ab, dessen Eigenschaften und Nüance in gewissem Umfange durch die angewendeten Bedingungen und das Mengenverhältnis zwischen Nitrosophenol und Thiosulfat beeinfluſst werden. Es wurde gefunden, daſs das beste Resultat bei Anwendung von einem Molekül Thiosulfat auf ein Molekül Nitrosophenol erhalten wird. Mit mehr Nitrosophenol wird die Nüance des Schwarz brauner, mit weniger Nitrosophenol schwächer und grüner.

Das Studium der Reaktion hat ergeben, daſs der Bildung des Schwarz die Entstehung eines farblosen oder wenig gefärbten Zwischenprod. vorangeht, welches bei weiterem Erhitzen in saurer Lsg. durch Zusammenwirkung mit einem in der ersten Stufe der Reaktion unangegriffen gebliebenen zweiten Teil des Nitrosophenols das Schwarz giebt. Bei Anwendung einer gröſseren Menge von Thiosulfat, z. B. mehr als 2 Mol. auf 1 Mol. Nitrosophenol, u. bei Vermeidung von Erhitzen geht nahezu das ganze Nitrosophenol in Lsg., und durch Filtrieren wird eine beständige Lsg. des Zwischenprod. erhalten. Durch Erhitzen dieser Lsg. mit Nitrosophenol u. S. entsteht der schwarze Farbstoff, der auf diese Weise in zwei Stufen dargestellt werden kann. Durch Erhitzen der sauren Lsg. für sich allein entsteht ein Farbstoff, dessen grüne Lsg. in Sulfid Baumwolle grüngrau bis blaugrau färbt.

Der neue Farbstoff, der der *Thiazin*klasse angehören dürfte, löst sich leicht in kaustischen oder kohlensauren Alkalien, sowie in Natriumsulfid zu einer kohlschwarzen Lsg. Mit neutralem, schwefligsaurem Natrium giebt er eine violettschwarze Lsg., welche beim Ansäuern braun wird. Unlöslich in wässeriger Salzs., löst er sich leicht in konz. Schwefels. mit blauer Farbe. Baumwolle wird aus dem alkalischen Sulfidbad mit 10 °/₀ Farbstoff tief und rein schwarz gefärbt. Durch Nachbehandeln mit Kupfersulfat oder Bichromat wird die Farbe ein wenig vertieft, aber nicht viel geändert. Die erhaltenen Färbungen sind vollkommen echt gegen Licht, S., Alkali u. Seife. Sie unterschieden sich von den nach der bekannten Schwefelschmelze z. B. auch aus Nitrosophenol gemäſs DRP. 90369 (vgl. C. **97**. I. 840) erhaltenen Farbstoffen, wesentlich in ihren chemischen und tinktoriellen Eigenschaften; bezüglich der Walk-) und Lichtechtheit sind sie ihnen gleich. (Patentbl. **21.** 10. DRP. 106030. 19/6. 98.

The Clayton Aniline Co., Limited, Clayton-Manchester, England, *Verfahren zur Darstellung substantiver brauner Farbstoffe.* Erhitzt man Nitrosophenol oder Chinonchlorimid mit Mineralss., z. B. 50°/₀·Schwefels., auf ca. 100°, so entstehen wertvolle substantive braune Farbstoffe. Die Farbstoffe sind von dem nach dem Patent 59964 (vgl. Ber. Dtsch chem. Ges. **25**. R. 258 u. C. **92**. I. 471) aus p-Amidophenol durch Oxydation erhältlichen verschieden. Der Farbstoff des Patentes 59964 wird durch Kochen mit starker wss. Schwefels. zersetzt. Unter den Zersetzungsprodd. befindet sich der Farbstoff des vorliegenden Patents, der sich offenbar auf Kosten des anderweitig veränderten Anteils bildet. Der aus Nitrosophenol durch Minerals. erhältliche Farbstoff ist unl. in W., ll. mit violettschwarzer Farbe in konz. Schwefels., er löst sich in Carbonaten, Sulfiden und Alkalien mit brauner Farbe. Die alkal. Legg. färben Baumwolle tiefbraun, besonders waschecht bei Ggw. von Natriumsulfid und nachfolgender Passage durch Kupfervitriol oder Bichromatlsg. Aus Chinonchlorimid entsteht ein Farbstoff von im wesentlichen gleichen Eigenschaften. (Patentbl. **21**. 11. DRP. 106036. 8/11. 98.)

Dahl & Comp., Barmen, *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes.* Erhitzt man 10 Teile *Dinitrodiphenylamin-m-sulfosäure* (DRP. 101862; vgl. C. **99**. I. 1172) mit ca. 40 Tln. W. und 5—8 Tln. Salpeters. von 44° B. auf 90—95°, so erhält man eine *Polynitrodiphenylaminsulfosäure.* Diese stellt ein gelbes, wenig krystallinisches Pulver dar, das in warmem W. ll. ist. Aus konz. warmen Lsg. fällt sie pulverig oder flockig aus. Auf Zusatz von Alkali geht die gelbe Lsg. der freien S. in blutrot über. Das Natronsalz bildet ein in W. ll. orangerotes Pulver.

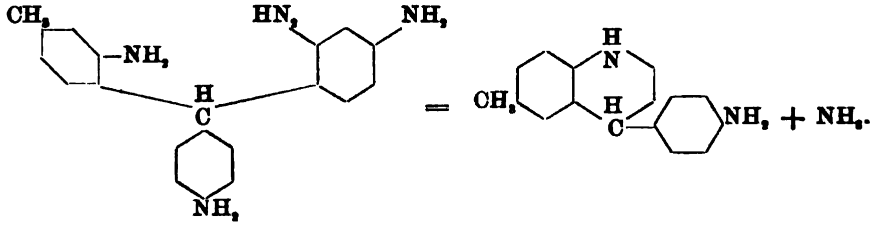
Erhitzt man die Nitros. mit Schwefel und Schwefelalkalien auf 150—180°, so erhält man einen wertvollen schwarzen Baumwollfarbstoff, der sich mit dunkel schwarzgrüner Farbe in W. löst. In konz. Schwefels. löst er sich mit schmutzig grüner Farbe. Verdünnen mit W. bringt neben Abscheidung von Schwefel einen dunkelbraunen Nd. hervor. Verdünnte S. erzeugt in der wss. Lsg. des Farbstoffes einen braunen Nd., der sich auf Zusatz von Soda oder Ätznatron mit brauner Farbe wieder löst. Die ätzalkal. Lsg. wird beim Kochen blaugrün, während die sodaalkal. Lsg. braun bleibt. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im alkal. Bade absolut walkecht schwarz. Oxydationsmittel sind auf die Echtheit dieser Färbung von keinem Einfluſs, verändern aber etwas die Nüance.

Daſs aus der Polynitrodiphenylaminsulfos. ein schwarzer Farbstoff entstehen würde, war nicht vorauszusehen. Nach dem DRP. 105632 (vgl. S. 381) entsteht zwar aus Trinitrodiphenylamin ein schwarzer Farbstoff, doch liefert Tetranitrodiphenylamin vom F. 205° (Beilstein, Org. Ch., 3. Auflage, **2**. 340) einen ziemlich wl. Farbstoff, der Baumwolle schwarzbraun färbt.

Hexanitrodiphenylamin vom F. 238° (l. c.) giebt nur ein schwaches Braun. (Patentbl. **21**. 11. DRP. 106039. 23/2. 99.)

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen der Stilbenreihe.* Gelbe Farbstoffe der Stilbenreihe werden erhalten, wenn man die zufolge DRP. 101760 (vergl. C. **99**. I. 1170) dargestellten Kondensationsprodukten aus Dinitrodibenzyldisulfosäure u. einer der folgenden Verbindungen: Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, m-Nitranilin, m-Sulfanilsäure, p-Sulfanilsäure mit in alkal. Lsg. wirkenden Oxydationsmitteln, wie Hypochloriten, Hypobromiten, Persulfaten, behandelt. Die so dargestellten Farbstoffe färben mit sehr reinen Tönen, zeigen hervorragende Echtheitseigenschaften und eignen sich vorzüglich zum Färben gemischter Gewebe. Gegenüber ihren Ausgangsmaterialien (DRP. 101760) zeichnen sie sich durch wesentlich grünlichere und reinere gelbe Färbungen aus; sie gehören einer höheren Oxydationstufe als die ersteren an. Sie zeigen folgende Nüancen: p-Dinitrodibenzyldisulfos. kondensiert mit: Anilin und nachoxydiert grünlichgelb, mit o-Toluidin nachoxydiert grünlichgelb, mit m-Toluidin nachoxydiert grünlichgelb, mit p-Toluidin nachoxydiert grünlichgelb, mit m-Xylidin nachoxydiert goldgelb, mit ψ-Cumidin nachoxydiert goldgelb, mit m-Nitranilin nachoxydiert goldgelb, mit p-Sulfanils. nachoxydiert grünlichgelb, mit m-Sulfanils. nachoxydiert grünlichgelb. Sämtliche Farbstoffe lösen sich mit Orangefarbe in konz. Schwefelsäure auf. Die beiden letzteren eignen sich wegen ihrer groſsen Löslichkeit mehr zum Färben von Wolle und Seide als von ungebeizter Baumwolle. (Patentbl. **21**. 12. DRP. 106230. 24/8. 97.)

Farbwerke vorm. **Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. Main, *Verfahren zur Darstellung gelber, basischer Akridinfarbstoffe.* Werden p-Amidobenzylidenverbb. primärer Amine, deren p-Stelle besetzt ist, mit salzsauren m-Diaminen auf ca. 180° erhitzt, so entsteht zunächst ein *Leukauramin* welches sich in ein Triphenylmethanderivat umlagert. Da die p-Stelle des mit dem Stickstoff gebundenen Amins besetzt ist, greift das Methankohlenstoffatom des Leukauramins in die o-Stelle zum Stickstoff ein, und unter Ammoniakabspaltung geht der Triphenylmethankörper in ein Dihydroakridinderivat über, das sich im Laufe des Prozesses zu dem Akridinfarbstoff oxydiert:



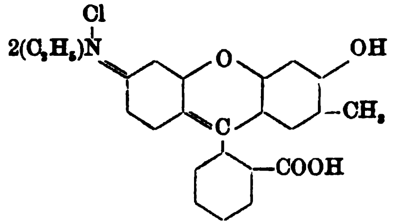
Statt des *Amidobenzyliden-p-toluidins* kann auch *Amidobenzyliden-m-xylidin* oder *Amidobenzyliden-β-naphtylamin Verwendung* finden; das m-Toluylendiamin kann durch m-Phenylendiamin ersetzt werden.

Die Amidobenzylidenverbb. können entweder durch Reduktion der betreffenden p-Nitrobenzylidenverbb. oder nach den Angaben des DRP. 99542 erhalten werden (vgl. C. **99**. I. 238).

Die auf diese Weise dargestellten Farbstoffe bilden dunkelbraune, in heifsem W. ll. Pulver. Die wss. Lsg. besitzt eine rötlich gelbe Farbe u. zeigt starke gelbgrüne Fluoreszenz. Ammoniak und Alkalien fällen aus der wss. Lsg. die Basen als gelbe, flockige Nd.; dieselben sind in Ä. und A. mit intensiver Fluoreszenz löslich.

Die Farbstoffe färben auf tannierte Baumwolle und Leder ein rötliches Gelb. Die mit p-Amidobenzyliden-m-xylidin hergestellten Farbstoffe besitzen die rotstichigste, die aus p-Amidobenzyliden-β-naphtylamin hergestellten die gelbstichigste Nüance. (Patentbl. **21**. 60. DRP. 106719. 13/3. 98.)

Basler chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung von gelbroten basischen Farbstoffen der Phtaleïnreihe.* Die aus Dialkylamidooxybenzoylbenzoës. u. Resorcin, bezw. p-Amido-o-kresol (OH : CH$_3$: NH$_2$ = 1 : 2 : 5) entstehenden *Rhodole*, z. B. das mit p-Amido-o-kresol entstehende von der Formel:



liefern nach der Esterifizierung Farbstoffe, die für den Ätzdruck auf Anilinschwarz nicht verwendbar sind, weil der *Ferrocyanzinklack* beim Dämpfen aus Gelbrot in Blauviolett umschlägt. Kondensiert man nun diese Farbstoffe in geeigneten Lösungsmitteln mit Formaldehyd, so entstehen gut charakterisierte Kondensationsprod., die sich von den Ausgangsmaterialien durch die Beständigkeit der Ferrocyanzinklacke auszeichnen. Vermöge dieser Eigenschaft erhalten die neuen Farbstoffe einen hohen technischen Wert, denn die damit erzielten gelbroten Nüancen lassen sich mit den gelbstichigsten Rhodaminen auch nicht annähernd erreichen, während sie mit den letzteren die Beständigkeit der Ferrocyanzinklacke beim Dämpfen teilen. Man verfährt z. B. folgenderweise:

Eine Lsg. von 42 kg des esterifizierten Dimethylrhodols in 200 kg engl. Schwefels. versetzt man mit einer Mischung von 8 kg 40%igem Formaldehyd und 100 kg engl. Schwefelsäure. Die alsbald eintretende Reaktion giebt sich durch Temperaturzunahme der Lsg. zu erkennen. Zur Vollendung der Reaktion überläfst man die Reaktionsmasse einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst und giefst alsdann auf Eis. Das schwefelsaure Salz des Kondensationsprod. bleibt in Lsg. und wird durch

Kochsalzlsg. als dickfl., harzige M. abgeschieden, die sich nach kurzem Stehen auf dem Boden des Gefäſses ansammelt, so daſs die überstehende Fl. abdekantiert werden kann. Zur Überführung des schwefelsauren Salzes in Chlorhydrat löst man dasselbe in 60 kg A. und 70 kg W. und versetzt die heiſse Lsg. mit 70 kg Salzs. von 20 Bé. Nach einigem Stehen wird Kochsalzlsg. eingerührt, wobei das Chlorhydrat als dickfl. Harz ausgefällt wird, das von der überstehenden Fl. durch Dekantation getrennt werden kann. Nach dem Eintrocknen erhält man den neuen Farbstoff als grünglänzendes Pulver. Derselbe ist l. in heiſsem W. und A. Die alkoh. Lsg. besitzt zum Unterschied von dem Ausgangsmaterial keine Fluorescenz. In konz. Schwefels. löst sich der Farbstoff mit gelbbrauner Farbe. Die aus dem Diäthylrhodol und aus dem Diäthylmethylrhodol erhaltenen Farbstoffe zeigen nur geringe Abweichungen in den Eigenschaften. (Patentbl. **21.** 60. DRP. 106720. 23/4. 98.)

The Vidal Fixed Aniline Dyes Limited und **Louis Haas**, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Triphenyl- und Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen.* Das Verf. besteht darin, daſs aus 1 Mol. eines tetraalkylierten Diamidobenzhydrols und 1 Mol. eines aus aromatischen Aminen erhältlichen Hydrazins durch Kondensation in konz. Schwefels. bei 60—70° unter Wasserabspaltung Leukoverbb. gebildet werden, welche dann durch weiteres Erhitzen in der konz. Schwefels. auf 80—90° in Farbstoffe umgewandelt werden. Eine Oxydation ist nicht notwendig. Die Farbstoffbildung aus der Hydrazinleukobase vollzieht sich unter Ammoniakabspaltung im Sinne der Gleichung:

$$R_2{>}CH-C_6H_4NHNH_2 = NH_3 + R_2{>}C : C_6H_4 : NH$$

Es werden z. B. 108 Teile Phenylhydrazin und 270 Teile Tetramethyldiamidobenzhydrol in 10 Teilen konz. Schwefels. aufgelöst u. alsdann während einer halben Stunde auf eine Temperatur von 60—70° erhitzt; das Hydrol verschwindet. Die schwefelsaure Lsg. ist olivgrün, und die Leukobase ist gebildet. Diese Lsg. wird alsdann weiter erhitzt und die Temperatur von 10—20° erhöht. Die schwefelsaure Lösung wird rotbraun und nach kurzer Zeit, ungefähr einer Stunde, wird die früher zu einem grünlich blauen Farbstoff oxydierbare Leukobase in einen veilchenblauen übergeführt.

Dieses Prod. ist in W. und Alkalien unl. u. wird durch Neutralisation der mit W. verdünnten schwefelsauren Lsg. ausgeschieden.

Die aus Tetramethyl-, bezw. Tetraäthyldiamidobenzhydrol und den Hydrazinen aus Anilin, Monomethylanilin, Monoäthylanilin, Diphenylamin, p-Sulfanilsäure, $\alpha_1\ \alpha_2$-Naphtionsäure, α-Naphtylamindisulfosäure (Gemisch der Dahl'schen α-Naphtylamindisulfosäure II und III) erhaltenen Farbstoffe färben Wolle und Seide rotviollet bis blau. (Patentbl. **21.** 61. DRP. 106721. 22/5. 98.)

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus o-Chlormonoäthyl- (methyl-) p-amido-m-toluylaldehyd.* Pentäthylierte u. zugleich zum Methankohlenstoffatom orthosubstituierte Farbstoffe der Triphenylmethanreihe werden erhalten, wenn der durch Patent 105103 (vgl. S. 238) zugänglich gewordene monoäthylierte, bezw. monomethylierte o-Chlor-p-amido-m-toluylaldehyd mit alkylierten, zum Teil metasubstituierten aromatischen Aminen kondensiert wird u. die entstandenen Leukobasen oxydiert werden. Es werden z. B. 20 kg o-Chlormonoäthyl-p-amido-m-toluylaldehyd, 30 kg Dimethylanilin und 30 kg Salzs. unter Rückfluſs bis zum Verschwinden des Aldehyds erhitzt. Dann wird Sodalsg. zugesetzt und das überschüssige Dimethylanilin abgetrieben. 29 kg der rückständigen getrockneten Leukoverb. werden in 35 kg Salzs. von 28,6% und 3000 l W. gel. und dieser Lsg. unter Rühren rasch 45 kg Bleisuperoxydpaste von 36,5% zugefügt. Nach zwei Stunden giebt man noch 20 kg Glaubersalz hinzu, erhitzt auf 80°, filtriert vom Bleisulfat ab und salzt aus. Der so erhaltene Farbstoff bildet gelbgrün metallglänzende Schuppen, welche sich im W. leicht mit blauvioletter Farbe lösen. Auf Ammoniakzusatz tritt langsam Entfärbung unter Fällung der Karbinolbase ein. Wird im vorstehenden Beispiel das Dimethylanilin durch Diäthylanilin ersetzt, so entsteht ein rötlichbronzeglänzender Farbstoff, der etwas blauer färbt. Ähnliche Farbstoffe werden erhalten, wenn man

statt des Dialkylanilins m-Chlordialkylanilin oder an Stelle des äthylierten Aldehyds den *o-Chlormonomethyl-p-amido-m-toluylaldehyd* verwendet. (Patentbl. 21. 61. DRP. 106722. 7/8. 98.)

C. J. Reichardt, Tiefenort i. Th., *Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffes aus Birkenrinde.* Zur Herstellung des Farbstoffes wird die Rinde jüngerer Birkenbäume zerschnitten u. in W. geweicht, dem ungefähr $^1/_{20}$ seines Gewichts an doppeltkohlensaurem Natrium oder einem anderen kohlensauren Salze oder Alkali zugesetzt ist. Hierauf wird die Masse tüchtig gekocht und diese Abkochung dann filtriert. Das rotbraune Filtrat wird hierauf mit so viel Salzs. versetzt, bis die klare Fl. anfängt, sich zu trüben, und ein rotbrauner Nd. entsteht. Dieser Nd. wird auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Dann wird er bei gelinder Wärme getrocknet (zu hohe Wärme verändert die Farbe). Es entsteht ein rotbraunes, in Weingeist l. Pulver, dessen Aufbewahrung in gut verschlossenen Gefäfsen zu geschehen hat. Der Farbstoff soll zum Färben pharmazeutischer u. kosmetischer Prod. dienen. (Patentbl. 21. 61. DRP. 106724. 21/12. 98.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung schwarzer Disazofarbstoffe unter Verwendung von Amidophenyl-β-naphtylaminsulfosäuren.* Ersetzt man in dem Verf. des DPR. 101274 (vgl. C. **99**. I. 954), nach welchem schwarze sekundäre Diazofarbstoffe mit α-Naphtylamin in Mittelstellung dargestellt werden, die dort als erste Komponente angewendeten p-Amidodiphenylaminsulfoss. und ihre Homologen durch Amidophenyl-β-naphtylaminsulfos. (erhalten durch Wechselwirkung von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfos. u. β-Naphtylamin), Amido-β-naphtylamindisulfos. (erhalten durch Wechselwirkung von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure und β-Naphtylaminsulfos. Brönner) und die isomeren SS., welche sich darstellen lassen durch Einw. von Nitrochlorbenzol-o-sulfos. auf andere Sulfoss. des β-Naphtylamins und verwendet man als endständige Komponenten Naphtolsulfoss., so erhält man eine neue Reihe schwarzer, die Wolle im sauren Bade färbender Disazofarbstoffe von gleichfalls hohem Wert. (Patentbl. 21. 61. DRP. 106725. 31/1. 99.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Kalle u. Co.**, *Verfahren zur Darstellung der m-Kresolester der kernsubstituierten Jodzimmtsäuren.* Durch den Ersatz der in dem Verf. des DRP. 99567 verwendeten Zimmts. durch im Kern substituierte Jodzimmtss. erhält man im Zimmtsäurerest jodierte *Cinnamyl-m-kresole*, die aufser den schon den Cinnamyl-m-kresol zukommenden, für die Behandlung der chirurgischen Tuberkulose wichtigen Eigenschaften eine erhöhte antiseptische Wirkung ausüben. Das Verf. wird durch folgendes Beispiel erklärt:

p-Jodzimmtsäure-m-kresolester. 27,4 kg p-Jodzimmts. u. 10,8 kg m-Kresol werden in 100 l Benzol oder einer anderen passenden Fl. suspendiert, bezw. gel. und dazu 8,5 kg Phosphoroxychlorid gegeben. Das Gemisch wird etwa 20 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt und nach dem Erkalten von etwas unangegriffener Jodzimmtsäure abfiltriert. Man wäscht das Filtrat mit Sodalösung und verdünnter Natronlauge, trocknet und destilliert das Benzol ab. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten und schmilzt, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 85—86°. Der in analoger Weise dargestellte *o-Jodzimmtsäure-m-kresolester* krystallisiert aus A. in breiten Nadeln, die bei 74° schmelzen. Die neue Verb. ist in W. unl., in Ligroïn schwer, in Aceton, Ä. u. Benzol ll. Der *m-Jodzimmtsäure-m-kresolester* krystallisiert aus A. in Prismen vom F. 40—41°, ist in W. unl., in Ligroïn u. A. leicht u. in Ä., Aceton oder Benzol sll. (Patentbl. 21. 76. DRP. 105242. 11/11. 98.; Zus.-Pat. zu 99567. 13/12. 96.; vgl. C. **99**. I. 491.)

Schlufs der Redaktion: den 5. März 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 13. 28. März.

Apparate.

George Auchy, *Zurückhalten von Feuchtigkeit durch Asbest.* Beim Gebrauch der GOOCH'schen Filter zeigt sich, dafs der Asbest, wenn er bei 100° bis zu konstantem Gewicht getrocknet ist, noch Feuchtigkeit zurückhält, die beim Glühen fortgeht. Man mufs daher das Filter entweder vor und nach der Filtration gleich lange Zeit trocknen oder ein für allemal die Menge der zurückgehaltenen Feuchtigkeit bestimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 46—47. Januar.) POSNER.

G. N. Vis, *Neues Vakuummeter* (Fig. 25). Der App. dient zugleich als Barometer u. bietet vor den üblichen U-förmigen Vakuummanometern den Vorteil, dafs nicht beim schnellen Abstellen der Pumpe Luft mit dem Quecksilber in das Vakuum treten kann. Dies wird durch das als Gasfang dienende Gefäfs *B* verhindert. Das eigentliche Manometerrohr *C* ist mit *c* durch einen Dreiweghahn verbunden, der Kommunikation des zu evakuierenden Gefäfses mit der Luft oder mit dem Vakuummeter gestattet. *A* ist ein Heberbarometer. Die Skalen *D* und *E* gestatten die Ablesung des Druckes aus der Differenz der Quecksilberstände und die Bestimmung des Barometerstandes, indem der Nullpunkt der Skala in der üblichen Weise auf das Quecksilber in *B* eingestellt werden kann. (Chem.-Ztg. **24**. 37. 17/1. Basel.) BODLÄNDER.

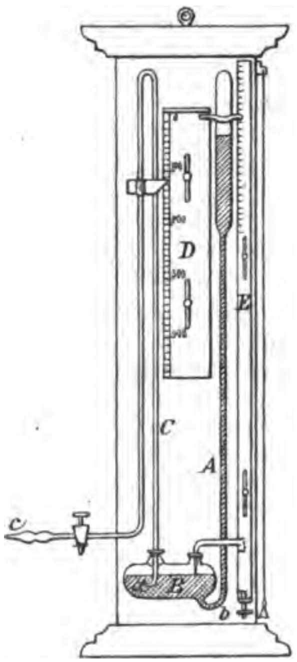


Fig. 25.

G. P. Drossbach, *Vorrichtung zum Ausglühen gröfserer Substanzmengen im Laboratorium.* Die Vorrichtung (Fig. 26) besteht aus der gezogenen Röhre *R* mit der Transportschnecke *S*, welche durch eine Schnurscheibe angetrieben wird. Nach dem genügenden Erhitzen von *R* wird das Material bei *T* eingeführt, während bei *E* irgend ein Gas eingeleitet werden kann; bei *A* fällt die noch glühende Substanz heraus. — Der App. kann aus Platin hergestellt werden; seine Leistungsfähigkeit be-

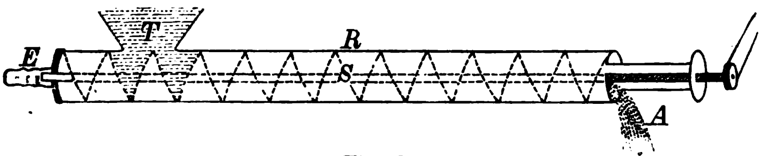


Fig. 26.

rechnet sich, unter der Annahme, dafs das Material eine Minute in der glühenden Röhre verbleiben soll, wenn das Rohr 30 cm lang ist, 1 ccm Querschnitt besitzt u.

die Schnecke sich in der Sekunde einmal um ihre Axe dreht, zu 1,8 l pro Stunde; mit Hilfe eines auf dem Verbrennungsofen erhitzten, 80 cm langen, einzölligen Gasrohres lassen sich in einem Tage dagegen 100 kg Substanz ausglühen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 486. 26/2. [1/2.].) STELZNER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Thomas Tommasina, *Über die metallische Krystallisation durch elektrischen Transport gewisser Metalle in destilliertem Wasser.* Wenn man einen mit der Anode verbundenen Kupferdraht in destilliertem W. einem Kupferblech nähert, das als Kathode dient, so wandert Kupfer von der Anode zur Kathode und setzt sich dort in Krystallen ab. Dasselbe beobachtete der Vf. an Zink, Silber u. Kadmium, nicht an Aluminium. In Vaseline bildet sich zwischen Kupferelektroden eine aus kleinsten aneinander gefügten Kryställchen gebildete Kette, die einen geschlossenen Leiter zwischen den Elektroden herstellte u. durch einen Strom im Sinne der AMPÈRE'schen Regel abgelenkt wurde. Es genügen 6 Volt, um die Erscheinungen hervorzurufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 325—27. [5/2.*].) BODLÄNDER.

D. Tommasi, *Bemerkung zu der Abhandlung von Th. Tommasina über die metallische Krystallisation durch elektrischen Transport gewisser Metalle in destilliertem Wasser.* Der Vf. hat schon 1882 auf ähnliche Erscheinungen aufmerksam gemacht, wie die von TOMMASINA beschriebenen. (Vgl. vorst. Ref.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 565. [26/2.*].) BODLÄNDER.

Eugen Englisch, *Kritische Bemerkungen zur Theorie des latenten Bildes.* SCHAUM (Arch. f. wiss. Photogr. **1**. 139; C. **99**. II. 276) hat darauf hingewiesen, dafs die geringe seitliche Ausbreitung der Schwärzung gegenüber der grofsen Ausbreitung in die Tiefe dafür spreche, dafs die Entwickelungsfähigkeit zum gröfsten Teil der Wirkung chemisch aktiver Strahlung zuzuschreiben und nicht als Silberkeimwirkung aufzufassen sei. Es darf aber auch diese Thatsache nicht, wie dies EDER gethan hat, gegen die Kontakttheorie angeführt werden. Die Subhaloidtheorie ist unmöglich, weil nach ihr, wie LIESEGANG zeigte, das unentwickelt fixierte Bild halb so stark sein müfste, wie das entwickelt fixierte. Es scheint aber, dafs ein merklicher Teil des Bromsilbers im Licht verändert und dadurch für die Entw. vorbereitet wird. Wenn das bewiesen werden kann, müssen sowohl die Silberkeimtheorie wie die Subhaloidtheorie fallen. (Arch. f. wiss. Photogr. **2**. 50—52. Stuttgart. Februar.) BODL.

E. Rutherford, *Die durch die Einwirkung von Thoriumverbindungen in anderen Stoffen hervorgerufene Radioaktivität.* Alle bisher untersuchten Thoriumverbb. rufen bei in der Nähe befindlichen Stoffen Radioaktivität hervor. Sind geladene Konduktoren in der Nähe, so wird die Radioaktivität auf den negativ geladenen Körpern angesammelt und kann in starken elektrischen Feldern auf der Oberfläche von dünnen Drähten konzentriert werden. Thoriumoxyd ruft von allen Thoriumverbb. die Aktivität am stärksten hervor, verliert diese Fähigkeit aber nach mehrstündiger starker Erhitzung. Die Fähigkeit, Radioaktivität zu verursachen, steht in enger Beziehung zu der von Thoriumverbb. ausgehenden „Emanation" (vgl. S. 388) und ist in gewisser Weise von ihr abhängig. Die in den fremden Stoffen erregte Strahlung ist homogen und besitzt stärkeres Durchdringungsvermögen als die von Thorium und Uranium ausgehenden Strahlungen. Sie ist auf die Oberfläche der Stoffe beschränkt und ist von der Beschaffenheit der Oberfläche u. des Stoffes selbst unabhängig, insbesondere auch davon, ob der Stoff Leiter oder Nichtleiter ist. Die Intensität der Strahlung nimmt in geometrischer Progression mit der Zeit ab und sinkt in etwa 11 Stunden auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes. Der Abfall der Intensität ist unabhängig

von der Stärke der Radioaktivität und von der Natur des Trägers. Die Menge der induzierten Radioaktivität nimmt zuerst proportional der Dauer der Induktion zu, nähert sich aber sehr schnell einem Wert, von welchem an die Zunahme bei steigernder Exponierungsdauer sehr gering ist. Die Menge der in gegebener Zeit auf einem Leiter induzierten Elektrizität hängt ab von der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden und nähert sich bei grofsen elektromotorischen Kräften einem konstanten Wert. Die Menge der induzierten Strahlung ist unabhängig von dem Gasdruck aufser bei sehr geringen Drucken, bei welchen die Menge der auf dem negativ geladenen Konduktor angehäuften Strahlung mit dem Druck abnimmt. Die Menge der induzierten Elektrizität ist in Wasserstoff, Luft und Kohlendioxyd nahezu gleich grofs. Ein radioaktiv gemachter Stoff zeigt keine Gewichtszunahme. Die Menge der auf einem Platindraht induzierten Strahlung wird nicht durch Glühen des Drahtes, Eintauchen in k. oder h. W. oder in Salpetersäure geändert. Dagegen entfernen Salzsäure und Schwefelsäure die Strahlung schnell von der Oberfläche, und die Lsgg. lassen die aktive Substanz beim Abdampfen zurück.

Zur Deutung der Beobachtungen bieten sich drei Möglichkeiten. Die Radioaktivität kann eine durch Strahlung vom Thorium verursachte Phosphoreszenzerscheinung sein. Sie kann herrühren von positiven Gasionen, die durch die Emanation in dem Gase erregt werden. Sie kann endlich herrühren von der Ablagerung eines von den Thoriumverbb. ausgesandten radioaktiven Stoffes. Die Erscheinungen im elektrischen Felde und bei verschiedenen Drucken stehen zum Teil im Widerspruch zu den beiden ersten Annahmen. Am wahrscheinlichsten ist die letzte Annahme. Einige Beobachtungen deuten darauf, dafs die radioaktiven Partikeln erst positive Ladung aufnehmen, nachdem sie schon eine gewifse Zeit im Gasraum sich befinden. Vielleicht wird die positive Ladung aufgenommen durch die Diffusion der Ionen auf die Oberfläche der Partikeln. Da die negativen Ionen sich wahrscheinlich in einem elektrischen Felde meist schneller bewegen als die positiven, ist immer ein Überschufs positiver Ionen im Gase vorhanden, u. es erklärt sich daraus die Tendenz der Partikeln, die positive Ladung aufzunehmen, deren Existenz durch ihre Ansammlung an der Kathode bewiesen wird. Bei sehr niedrigen Drucken sind zu wenig Ionen im Gas vorhanden, woraus sich die langsame Aufnahme der Radioaktivität an der Kathode bei sehr niedrigen Drucken erklärt. — Bisher hat der Vf. die Fähigkeit, Radioaktivität zu erregen, nur an Thorium-, nicht an Uran-, Radium- oder Poloniumpräparaten konstatiert. (Philos. Mag. [5] **49**. 161—92. Februar.) Bodländer.

Giuseppe Bruni, *Über die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten*. Im Anschlufs an die Studien von Rothmund (Z. physik. Ch. **26**. 433; C. **98**. II. 573), Schreinemakers (Z. physik. Ch. **23**. 417. 648; **25**. 305; **27**. 95; C. **97**. II. 465. 693; **98**. I. 823; II. 849), Snell (The Journ. of Physical Chem. **2**. 457; C. **99**. I. 403) u. a. hat Vf. Unterss. angestellt über Gleichgewichte in den Gemischen von W., Methyläthylketon und Äthylalkohol (1,5% der Gesamtmenge). Ein solches Gemisch läfst sich nur innerhalb der beiden Temperaturgrenzen + 16° und + 148° in zwei Schichten trennen. Oberhalb und unterhalb dieser Temperaturen bleibt das Flüssigkeitsgemisch, ungeachtet seiner Zus., homogen. In der vom Vf. entworfenen geschlossenen Kurve finden sich zwei kritische Punkte, die jedoch nach Schreinemakers nicht die Punkte des Maximums u. Minimums bezüglich der Temperaturen zu sein brauchen, wenn vielleicht auch der höhere Punkt nur wenig entfernt vom Maximum liegen wird. Bezüglich des Verhältnisses der Mischungskurve im flüssigen Zustande zur Löslichkeits-, resp. Erstarrungskurve im festen Zustand, sowie hinsichtlich der Einzelheiten der Verss., deren Resultate Vf. tabellarisch und graphisch wiedergiebt, mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. — Vf. kündigt die Fortsetzung seiner Verss. an. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 25—35. 27/2. [Juli 1899.] Univ.-Lab. Bologna.) Roth.

Giuseppe Bruni, *Über das Erkennen racemischer Verbindungen.* BAKHUIS-ROOZEBOOM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 537; C. **99**. I. 869 und Z. physik. Ch. **28**. 494; C. **99**. I. 1012) hat als Kriterien für racemische Verbb. die Bestimmung der Löslichkeits-, resp. Schmelzpunktskurven herangezogen. Vf. empfiehlt, in Hinblick auf frühere Mitteilungen (Gaz. chim. ital. **27**. 537; C. **97**. II. 566 u. Atti R. Accad. dei Lincei Roma **7**. II. 198; C. **98**. II. 1162), dazu bei ternären Gemischen die kryohydratischen Kurven zu benutzen. Bezüglich der Einzelheiten muſs auf die Arbeit selbst und die betreffenden Kurvenzeichnungen verwiesen werden. Jedenfalls läſst sich die von ROOZEBOOM (l. c.) für binäre Systeme aufgestellte Klassifikation auf die kryohydratischen Kurven in den ternären Systemen übertragen, d. h. man wird für eine racemische Verb. drei, für ein inaktives Konglomerat zwei u. für die pseudoracemischen Mischkrystalle nur eine einzige Kurve haben. — Zum Schluſs weist Vf. auf die experimentelle Schwierigkeit isothermer Löslichkeitsbestimmungen gegenüber der verhältnismäſsig leichteren Feststellung kryohydratischer Temperaturen hin, während ein systematisches Studium von Schmelzpunktskurven viel Substanzmengen erfordert u. bei unter Zers. schm. Körpern überhaupt unmöglich ist. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 35—39. 27/2. [15/10. 1899.] Bologna. Univ.-Lab.) ROTH.

G. Bruni und **F. Gorni**, *Feste Lösungen und isomorphe Mischungen zwischen Verbindungen mit offener Kette, gesättigten und ungesättigten.* (Gaz. chim. ital. **30**. I. 55—88. — C. **99**. II. 4. 329.) ROTH.

Harry C. Jones u. **Victor J. Chambers**, *Über einige anormale Gefrierpunktserniedrigungen, die durch die Chloride und Bromide der alkalischen Erden hervorgebracht werden.* Bei früheren Arbeiten über den Zustand von Doppelsalzen in Lsg. durch Bestimmung der Leitfähigkeit und des Gefrierpunktes haben sich Anormalitäten gezeigt. Bei einigen Doppelsalzen zeigte sich, daſs die molekulare Gefrierpunktserniedrigung mit der Konzentration, von einer gewissen Verdünnung an, wuchs. Dieses Anwachsen der Gefrierpunktserniedrigung wurde bei groſsen Konzentrationen so stark, daſs die Erniedrigung einer N-Lsg. ebenso groſs oder gröſser war, als die theoretische molekulare Erniedrigung bei vollkommener Dissociation des Salzes. Die Vff. untersuchen nun, ob diese Anomalien nur gewissen Körpern ohne Rücksicht auf ihre chemische Konstitution zukommen, oder ob sie für eine bestimmte Gruppe von Verbb. gelten. Da für einige Glieder der Calciumgruppe bereits abnormale Werte beobachtet worden sind, wird zunächst diese Gruppe, sowie Kadmium untersucht. Die Resultate sind im Original durch Kurven dargestellt. Es zeigt sich, daſs alle Chloride und Bromide der alkalischen Erden ein Minimum der Gefrierpunktserniedrigung zeigen, das zwischen 0,1 und 0,2-fach normal liegt. In sehr konzentrierten Lsgg. geben die Salze Werte, die höher sind, als die für vollkommene Dissociation in die beiden Ionen theoretisch berechneten. Weder die Alkalihaloide, noch die Halogenverbb. der Magnesium-Zinkgruppe zeigen diese Anomalien. Zur Aufklärung derselben werden die gleichen Lsgg. auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Die hierfür gegebenen Kurven zeigen an der Stelle des Minimums der molekularen Gefrierpunktserniedrigung keine Unregelmäſsigkeit, sondern die Leitfähigkeit zeigt ein kontinuierliches Anwachsen der Dissociation mit steigender Verdünnung.

Als Erklärung der anormalen Resultate geben die Vff. Folgendes: In konzentrierten Lsgg. müssen diese Chloride u. Bromide einen Teil des Wassers aufnehmen unter B. von komplexen Verbb., und so dieses W. seiner Wirksamkeit in bezug auf die Gefrierpunktserniedrigung entziehen. Die wahrscheinlich sehr unbeständige Verb., die aus einem Molekül des Chlorids oder Bromids mit einer groſsen Anzahl von W.-Molekülen gebildet wird, wirkt als ein einheitliches Molekül auf den Gefrierpunkt des übrigbleibenden Wassers, dessen Menge sehr verringert ist. Vielleicht hängt die Fähigkeit zur B. solcher komplexen Hydrate mit den stark hygroskopischen Eigen-

schaften zusammen, welche die untersuchten Salze in der That zeigen. (Amer. Chem. J. 23. 89—105. Februar. [Mai 1899.] Chemisches Lab. JOHNS HOPKINS University.)

POSNER.

M. Schümann, *Zur Kenntnis des Diazotierungsprozesses und der salpetrigen Säure.* Vf. ergänzt die gemeinschaftlich mit HANTZSCH mitgeteilten kolorimetrischen Messungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1691; C. 99. II. 301) der Reaktionsgeschwindigkeit des Diazotierungsprozesses durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Es gelang ihm, auch die ersten Phasen des rasch verlaufenden Prozesses befriedigend zu verfolgen u. den früher (l. c.) ausgesprochenen Satz zu bestätigen, dafs sich alle aromatischen Amine merklich gleich schnell diazotieren. Dagegen war es unmöglich, die früher (l. c.) berechnete Geschwindigkeitskonstante auch aus den Leitfähigkeitsbestimmungen zu berechnen, da die zu $k = 0{,}045$ bestimmte *Affinitätskonstante der salpetrigen Säure* eine merkliche Zurückdrängung der Hydrolyse des Anilinsalzes voraussehen liefs, so dafs deren Gröfse nicht in Rechnung zu setzen war. — Die Messungen erfolgten bei 20° durch Vermischen gleicher Volume $^1/_{500}$ n. Natriumnitrit und $^1/_{500}$ n. (salzsaures Amin + Salzsäure) im Widerstandsgefäfs. Als völlig glatt diazotierbar erwiesen sich nur p-Anisidin und p-Toluidin; der für diese erzielte Endwert ist von der Gröfsenordnung der einfach substituierten Diazoniumsalze. Die anderen untersuchten Amine: Anilin, o-Toluidin, Cumidin, p-Bromanilin, α- und β-Naphtylamin zeigen frühzeitig auftretende Phenolspaltung oder Diazoamidobildung, aber — mit Ausnahme der beiden letzteren — bis zu diesem Punkt durchgehende Gleichmäfsigkeit im Abfall der Leitfähigkeit.

Um die Affinitätskonstante der salpetrigen S. zu berechnen, bestimmt Vf. die *Leitfähigkeit* von völlig reinem *Natriumnitrit* und findet $\mu_\infty = 115{,}5$ (im Mittel), also für *salpetrige* S. $\mu_\infty = 391{,}5$. Die Leitfähigkeit der salpetrigen S. selbst war erst von $v = 512$ an mefsbar (gemessen in dem System: $NaNO_2 + HCl = NaCl + HNO_2$) u. lieferte nach Abzug der Leitfähigkeit des NaCl die Affinitätskonstante $k = 0{,}045$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 527—33. 26/2. [10/2.] Chem. Univ.-Inst. Würzburg.)

RUFF.

Daniel Berthelot, *Über die Association der Moleküle bei den Flüssigkeiten.* Wie der Vf. früher gezeigt hat (C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 606; C. 99. I. 868), kann man auf Grund des Gesetzes der korrespondierenden Zustände und der Thatsache, dafs die Dichte eines Stoffes im kritischen Zustande das 3,6-fache der auf Grund des AVOGADRO'schen Gesetzes berechneten Dichte ist, aus der Dichte im fl. Zustande das Molekulargewicht berechnen, wenn die kritischen Daten bekannt sind. Durch eine Modifikation des Gesetzes von VAN DER WAALS kann man die Dichte der Fl. mit der kritischen Dichte in Beziehung bringen. Sind π und v und Θ die reduzierten Drucke, Volume und Temperaturen, so gilt die Gleichung:

$$\pi = \frac{8\Theta}{3v-\omega} - \frac{3}{v^2}.$$

Das Kovulum ω ist nach der Annahme des Vf.'s mit der Temperatur veränderlich. Es besteht die empirische Beziehung:

$$\omega = e^{0{,}475\,(\Theta-1)\,+\,0{,}300\,(\Theta-1)^2}.$$

Bei Schwefelkohlenstoff ist das Verhältnis i von dem aus der Dichte berechneten Molekulargewicht zum Formelgewicht bei verschiedenen Drucken u. den Isothermen von 0, 29,95 und 49,15° nahe konstant 0,964, bei Äthylchlorid 0,999. Auch bei Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol ist der Associationsfaktor i bei verschiedenen Temperaturen u. Drucken nahe konstant und gleich dem von RAMSAY u. SHIELDS

bestimmten Faktor 1,256, 1,115 und 1,116. Bei W. dagegen ändert sich *i* erheblich mit der Temperatur und dem Druck. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 565—68. [26/2.*].) BODLÄNDER.

H. Pélabon, *Über das chemische Gleichgewicht in einem System von vier gasförmigen Stoffen.* Es wurde bei 540° das Gleichgewicht im System:

$$H_2 + HgSe = H_2Se + Hg$$

bei Ggw. von überschüssigem *Selenquecksilber* untersucht. Da von Selenquecksilber und Wasserstoff ausgegangen wurde, gilt die Beziehung $P_1 : P_1'^2 = \varphi(T)$, wo P_1 den Druck des Wasserstoffs, P_1' den des Quecksilberdampfes oder des Selenwasserstoffs bedeutet. Der Ausdruck hat bei 540° in drei Bestimmungen mit wechselnden Anfangsdrucken des Wasserstoffs den Wert 0,0189, 0,0177 u. 0,0182, ist also nahe konstant. Ist auch Quecksilber im Überschufs vorhanden, so wird $P_1 : P_1'$ = konstant, was durch den Vers. bestätigt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 576—79. [26/2.*].) BODLÄNDER.

H. E. Stapleton, *Eine Ausdehnung des Gesetzes von Dulong u. Petit.* Daraus, dafs bei Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff die Molekularwärme gleich grofs ist, schliefst der Vf., dafs die eigentliche spezifische Wärme für jedes Atom gleich grofs sei. Chlor u. Brom, bei denen die Molekularwärmen sehr verschieden sind, hat der Vf. nicht berücksichtigt. Es werden daraus weitere Schlüsse über die für innere und äufsere Arbeit aufgewandten Wärmemengen bei Fll. und Gasen gezogen. Der Vf. versucht auch, aus dem Verhältnis der spezifischen Wärmen die Zahl der Atome in den Molekülen zu berechnen. Die geringe spezifische Wärme des Kohlenstoffs und ähnlicher Elemente will der Vf. dadurch erklären, dafs bei der Temperaturerniedrigung eine „exotherme“ Umlagerung stattfinde. (Trans. of the Oxford Univ. Jun. Sc. Club. 151—54. Februar. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

James F. Norris u. **Henry Fay**, *Die Reduktion von Selendioxyd durch Natriumthiosulfat.* Die Vff. haben früher (Amer. Chem. J. **18**. 703) eine volumetrische Methode zur Bestimmung von seleniger S. vorgeschlagen, die auf der Rk. zwischen derselben und Natriumthiosulfat bei Ggw. von Salzsäure beruht. Hierbei reagierten 1 Mol. seleniger S. mit 4 Mol. Thiosulfat. Damals konnte jedoch der genaue Vorgang der Rk. nicht festgestellt werden, und wurde die Unters. darum fortgeführt. Die wahrscheinlichste Rk. zwischen den beiden Substanzen ist:

$$SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 = 2Na_2S_4O_6 + Se + 2Na_2O.$$

Thatsächlich wird beim Mischen starker Lsgg. von seleniger S. und Thiosulfat Selen abgeschieden, und die Lsg. zeigt alkalische Rk. In verd. Lsgg. wird jedoch kein Selen gefällt, und die Rk. entspricht nicht vollkommen obiger Gleichung, weil ein Teil der selenigen Säure durch das gebildete Natriumhydrat neutralisiert und der Rk. entzogen wird. Es mufs daher S. zugesetzt werden. Das Studium der Rk. in salzsaurer Lsg. führte zu folgender Gleichung:

$$SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 + 4HCl = Na_2S_4SeO_6 + Na_2S_4O_6 + 4NaCl + 2H_2O.$$

Die B. von *Natriumselenopentathionat* erscheint wahrscheinlich, weil kein Selen ausfällt. Die Lsg. giebt einen Nd. mit ammoniakal. Silbernitratlsg. und zeigt die charakteristischen Rkk. eines Pentathionats, doch wird aus derselben anstatt Schwefel immer Selen gefällt. Isoliert konnte das Salz $Na_2S_4SeO_6$ nicht werden.

Eine saure Lsg. von Tellurdioxyd reagiert in analoger Weise mit Natriumthiosulfatlsg. Bei der Titration von Natriumthiosulfat mit Jod zeigte sich, dafs die Jodstärkereaktion bei 3° und bei Gegenwart von verdünnten SS. empfindlicher ist, als unter den gewöhnlichen Umständen. (Amer. Chem. J. **23**. 119—25. Februar. [1/12. 1899.] Boston.) Posner.

James F. Norris, Henry Fay u. D. W. Edgerly, *Die Darstellung von reinem Tellur.* Da die Darst. von reinem Tellur bisher sehr mühevoll ist, suchen die Vff. nach einer neuen Methode hierfür. Besonders geeignet für diesen Zweck erschien das basische Nitrat des Tellurs, das eine wohlkrystallisierte Verb. darstellt. Hierbei zeigte sich, dafs diese Verb. etwas andere Eigenschaften hat, als bisher in der Litteratur angegeben sind. Die Zus. ist nicht $4TeO_2 \cdot N_2O_5 \cdot 1^1/_2 H_2O$, sondern $4TeO_2 \cdot N_2O_5 \cdot H_2O$ oder richtiger $Te_2O_3(OH)NO_3$, denn das W. ist nicht als Krystallwasser vorhanden. Das Salz wird aus Salpetersäure umkrystallisiert u. so ganz rein erhalten. Da die besten bisherigen Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs dasselbe in die achte Gruppe des periodischen Systems stellen, trotz seiner aufserordentlichen Ähnlichkeit mit Schwefel u. Selen, ist die Hypothese aufgestellt worden, dafs das Tellur ein Gemisch von wahrem Tellur mit einem anderen Element von höherem Atomgewicht sei. Die Vff. versuchen, das Kaliumtellurbromid durch zahlreiche fraktionierte Krystallisationen zu zerlegen, doch konnte kein merkbarer Unterschied zwischen den verschiedenen Fraktionen beobachtet werden. Die Unters. soll weiter fortgeführt und eine Zerlegung durch fraktionierte Sublimation des Tellurdioxyds versucht, sowie eine exakte Atomgewichtsbestimmung des Tellurs ausgeführt werden. (Amer. Chem. J. **23**. 105—19. Februar. [1/12. 1899.] Chem. Lab. of Massachusetts Institute of Technology.) Posner.

Henri Moissan, *Über die Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure dem Volum nach.* Um die Zus. der HF zu ermitteln, liefs Vf. ein bekanntes Vol. F auf W. einwirken und bestimmte das Vol. des nach der Gleichung:

$$H_2O + 2F = 2HF + O$$

entstehenden Sauerstoffs. Andererseits wurde der bei der Elektrolyse von HF entstehende H u. der Sauerstoff, welcher sich bildet bei der Einw. des bei dieser Elektrolyse in Freiheit gesetzten Fluors auf W. entsteht, gemessen. Drittens wurde eine bestimmte Menge Fluor über Hg aufgefangen (vgl. S. 89) und das Glasrohr in ein Gefäfs mit W. gestellt. Hierbei fiel das Hg, welches das Fluor abschlofs, aus dem Glasrohr heraus, und das eindringende W. wurde durch das Fluor zers. Dann wurde das entstandene Volum O abgelesen und gleichzeitig die HF in der wss. Lsg. bestimmt. Alle Verss. ergaben übereinstimmend das Resultat, dafs die Fluorwasserstoffsäure aus gleichen Vol. Fluor und Wasserstoff besteht. Aus der Gasdichte der Fluorwasserstoffsäure, aus der D. des Fluors und dem Verhältnis der Vol. von H und F in der Fluorwasserstoffsäure kann man ferner berechnen, dafs das Vol. HF gleich der Summe der Volume von H und F ist, aus denen sie besteht. Bezeichnet man mit x das Volum der gasförmigen HF, mit V die gleichen Volume von H und F, so ergiebt sich:

$$V \times 0{,}0695 + V \times 1{,}266 = \frac{x \times 20{,}58 \times 0{,}695}{2}.$$

Aus dieser Gleichung berechnet man:

$$x = 2\,V \times \frac{1{,}3855}{1{,}4303} \text{ oder annähernd } x = 2\,V.$$

Ein Vol. H und 1 Vol. F verbinden sich also unter B. von 2 Vol. Fluorwasserstoffgas. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 544—48. [26/2.*].) Hesse.

A. Hantzsch, *Über den Jodstickstoff* N_3J. *Triazojodid*, N_3J, entsteht aus Stickstoffsilber und Jod: $N_3Ag + J_2 = N_3J + AgJ$; übertrifft die bekannten Jodstickstoffe an Explosivität und Unbeständigkeit, läßt sich sonst eher mit Jodcyan vergleichen (wie überhaupt die Gruppen $N_3\cdot$ und $CN\cdot$ einander vielfach ähneln). Es ist schwach gelblich, in reinem Zustande vielleicht farblos; in den meisten organischen Mitteln und in W. l.; hat einen äußerst stechenden Geruch. Durch Alkalien entsteht kein Triazohydrat, N_3OH, oder dessen Salze, sondern neben Stickstoffmetall unterjodigsaures Salz, das sich in jodsaures Salz umlagert. Die allotrope Modifikation des Stickstoffs, $N_6 = (N_3)_2$, liefs sich aus N_3J nicht herstellen.

Experimentelles. Jod wirkt auf N_3K nicht ein, auf N_3Ag in wss. Suspension sehr langsam, schnell, wenn das Jod in Bzl. oder Ä. gel. ist, unter B. gelben Jodsilbers und bei niederer Temperatur wenig Gas. Bei sehr schnellem Arbeiten bei 0° wird durch 2 g frisch bereitetem N_3Ag 1,4—1,5 g Jod in Ä. schnell entfärbt; der Ä. wird abdekantiert, über Na_2SO_4 5 Min. getrocknet, zum Teil durch einen trockenen Luftstrom abgeblasen, der Rest im Vakuum bei möglichst niederer Temperatur verdunstet und mit PAe. gewaschen. Ausbeute ca. 0,2 g. Explodiert bisweilen schon unter PAe. u. immer beim Streichen auf eine Thonplatte. Wenn es mit benzolischer Jodlsg. hergestellt wird, bleibt es im W., da es in Bzl. swl. ist; in der wss. Lsg. wurde das Verhältnis $N_3 : J$ bestimmt, indem die Verb. durch $AgNO_3$ nach den Gleichungen:

$$N_3J + 2AgNO_3 + H_2O = N_3Ag + AgOJ + 2HNO_3,$$
$$3AgOJ = 2AgJ + AgJO_3$$

zers. wurde. N_3J ist in W. zl., die frische Lsg. reagiert nicht mit Lackmus und Stärke; in Bzl., Chlf., A. zl., in Lg. weniger, in Ä. sll. Alle Lsgg. zers. sich schon bei 0° langsam unter B. von Jod u. Stickstoff. Dieselben Prodd. entstehen bei der Zers. der trockenen Substanz; in wss. Lsg. entsteht aber auch N_3H u. HJO_3; letztere entstammt der unterjodigen S., gebildet nach der Gleichung:

$$N_3J + H_2O = N_3H + HOJ.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 522—27. 26/2. [10/2.].) Rassow.

Lord Rayleigh, *Über den Durchgang von Argon durch dünne Häute von Kautschuk.* Es wurde das Gas aufgesammelt und untersucht, welches aus Luft in ein durch Kautschuk abgeschlossenes Vakuum diffundierte. Der Sauerstoffgehalt der diffundierten Gase variierte von 34% bei schlechtem bis 39% bei gutem Vakuum. Das sauerstofffreie Gemenge von Stickstoff und Argon enthielt 1,93% des letzteren Gases, während sauerstofffreie Luft 1,19% Argon enthält. Argon diffundiert also schneller durch Kautschuk als Stickstoff, aber nicht so viel schneller, dafs die Diffusion zur Gewinnung von Argon aus Luft zweckmäfsig benutzt werden könnte. (Philos. Mag. [5] **49**. 220—21. Februar.) Bodländer.

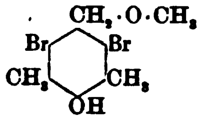
Edm. Springer, *Darstellung von Phosphortrisulfid.* Bei der Darst. des P_2S_3 wird eine Entzündung der M. vermieden, wenn man zuerst nur eine kleine Portion des Gemisches aus 62 Tln. roten Phosphors und 96 Tln. Schwefelblumen in einem hessischen Tiegel mittels eines Bunsenbrenners zur Rk. bringt, die meistens eintretende Entzündung der M. durch Sand löscht und dann nach dem Entfernen der Flamme den übrigen Teil der Mischung löffelweise in den Tiegel einträgt, diesen nach jedem Zusatz mit dem Deckel schliefsend. Der Eintritt der Rk., die ohne äufsere Wärmezufuhr von statten geht, giebt sich nach jedem Zusatz durch schwaches Verpuffen u. geringe Rauchentw. zu erkennen. (Pharm. Ztg. **45**. 164. 28/2.) Düsterbehn.

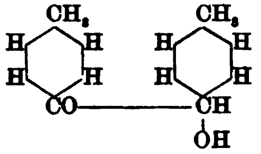
Maurice François, *Über das amorphe und krystallinische wasserfreie Dimerkurammoniumjodid.* 30 g Merkurijodid werden mit 30 ccm NH_3 (D. 0,923) verrieben,

die Paste in einen Kolben gefüllt u. die Schale mit 30 ccm NH_3 nachgespült. Nach 24 Stdn. wird die weiße M. (Merkurdiammoniumjodid) mit 90 ccm einer 25%igen NaOH-Lsg. verrieben, 5 Tage lang unter einer Glocke unter zeitweiligem Umrühren aufbewahrt, dann die Lsg. abgesaugt, die feste Substanz noch zweimal mit 90 ccm NaOH behandelt und mit der letzten Lsg. 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Waschen mit W., Absaugen und Trocknen bei 50° werden 18 g reines Dimerkurammoniumjodid, Hg_2NJ, gewonnen. — Wird die Darst. in verd. Lsg. vorgenommen, so kann man das Dimerkurammoniumjodid in dunkelroten, fast schwarzen Krystallen erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 571—73. [26/2.*].) Hesse.

Organische Chemie.

W. Salomon, *Die Krystallformen des Methyläthers des Dibrom-p-oxymesitylalkohols und des p-p-Dimethylbenzoins. Dibrom-p-oxymesitylalkohol.* F. Traun Darsteller (S. 187). Formel I. F. 142—143°. Monoklin-holoedrisch, 1,637 17 : 1 : 1,944 74, ac = 78° 57½′. Beobachtet: {100}, {001}, {111}. Farbl., durchsichtige, mittelstark glasglänzende, sehr stark doppelbrechende Tafeln. — *p-p-Dimethylbenzoin* Bärenfänger, Darsteller. Erhalten durch langes Kochen von p-Toluylaldehyd mit Cyankali, A. und W., Abdampfen des A. und Umkrystallisieren in A. In A., Bzl., Ä., Lg. l. Formel II. F. 88—89°. Triklin-holoedrisch, 0,593 24 : 1 : 0,282 15, bc =

I. 

II. 

126° 51¾′, ac = 116° 45′, ab = 76°. Beobachtet: {100}, {010}, {001}, {110}, {120}, {$\bar{1}$01}, {0$\bar{2}$1}; Krystalle fast stets vertikal verlängert, dabei nicht selten nach {100} tafelförmig abgeplattet. Farblos, durchsichtig, glasglänzend, sehr stark doppelbrechend. (N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. I. 95—99. Heidelberg.) Hazard.

Iskar Nagel, *Über die Ranzidität der Fette.* Eine Unters. ranziger Fette ergab, daß dieselben folgende Substanzen in wechselnden Mengen enthalten: Freie gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, Oxysäuren der Fettsäurereihe, Laktone u. Anhydride von Fettsäuren, Alkohole (Butyl-, Amyl-, Caproyl- u. Caprylalkohol), Ester der verschiedenen SS. mit den AA., sowie mit mehrwertigen AA., Glykol etc., gesättigte und ungesättigte Aldehyde (Butyr-, Capron-, Capryl- etc., Akroleïn- und Önanthaldehyd), Acetale und Terpene. Vf. giebt ein Verf. zur Reinigung der ranzigen Fette von diesen Verbb. Zunächst werden die SS. durch eine wss. Lsg. von Wasserglas neutralisiert. Dies ist besser, als Soda oder Alkalien, weil dadurch die schwer trennbaren Emulsionen vermieden werden. Die Laktone werden durch mehrstündiges Kochen mit kleinen Mengen konz. Alkalilauge entfernt. Die Aldehyde werden durch Kochen mit ¼ Volum einer konz. Natriumdisulfitlsg. in diese übergeführt, nachdem auch die Acetale durch verd. Schwefelsäure in AA. und Aldehyde zersetzt worden sind. Schließlich werden die Terpene und alle anderen flüchtigen Verbb. mit Wasserdampf abgeblasen, dessen Temperatur praktisch allmählich erhöht wird. Das so behandelte Fett ist dann frei von allen genannten Substanzen und besteht aus reinen Fettsäureglyceriden. (Amer. Chem. J. **23**. 172—76. Februar.) Posner.

W. Dieckmann, *Über die Nitrosierungsprodukte cyklischer β-Ketoncarbonsäureester (Bisnitroso-β-ketoncarbonsäureester und α-Oximidodicarbonsäuren).* Um die

Konstitution des *Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters* (s. folgendes Ref.) aufzuklären, studiert Vf. die Einw. salpetriger S. auf cyklische β-Ketoncarbonsäureester. — Bei Einw. salpetriger S. auf Monoalkylacetessigester erfolgt nach V. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 692 ff.) Spaltung in Essigsäure und α-Oximidoalkylessigsäureester nach der Gleichung:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH(R)\cdot CO_2C_2H_5 + NO\cdot OH = CH_3\cdot COOH + HO\cdot N:C(R)\cdot CO_2C_2H_5.$$

In analoger Weise erhielt Vf. aus *β-Ketopentamethylencarbonsäureester* (I.) durch Einw. von Äthylnitrit und Natriumäthylat den *α-Oximidoadipinsäureester* (II.).

$$\text{I.}\quad CH_2{<}\begin{matrix}CH_2-CO\\ \vert\\ CH_2-CH\cdot COOC_2H_5\end{matrix} \qquad \text{II.}\quad CH_2{<}\begin{matrix}CH_2-COOC_2H_5\\ CH_2-C(:NOH)COOC_2H_5\end{matrix}$$

$$\text{III.}\quad \left[CH_2{<}\begin{matrix}CH_2-CO\\ \vert\\ CH_2-C\cdot CO_2C_2H_5-\end{matrix}\right]_2\cdot N_2O_2$$

Auch das von CLAISEN und STOCK (Diss. München 1889) verwendete Verf. der Einw. von Äthylnitrit und Salzsäure lieferte diesen Ester, daneben aber entstand eine *Bisnitrosylverbindung* (III.), wobei die in erster Phase auftretende blaugrüne Färbung auf intermediäre B. eines einfachen Nitrosoderivates hinweist. Die Bisnitrosylverb. zeigte, wie die Bisnitrosoketone v. BAEYER's, das doppelte Molekulargewicht der Nitrosoverb. und giebt die LIEBERMANN'sche Rk. Die Spaltung mit HCl liefert zwar keine Bisnitrosylsäure, wohl aber deren wahrscheinliches Zerfallprod., den α-Oximidoadipinsäureester. Die Spaltung mit alkoholischem Kali führt glatt zu der gleichen Oximidoverb. Um die Leichtigkeit des Eintretens letzterer Rk. zu erklären, nimmt Vf. intermediäre Bildung einer Bisnitrosoverb. der entsprechenden Dicarbonsäure an. — Die α-Oximidoadipinsäure verhält sich analog der von HANTZSCH studierten α-Oximidobernsteinsäure u. liefert beim Erhitzen für sich oder bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von CO_2 u. H_2O eine Verb., die durch Alkalien unter Entw. von NH_3 zu Glutarsäure verseift, und dadurch als Halbnitril der Glutarsäure charakterisiert wird. Der Zerfall entspricht der Gleichung:

$$COOH\cdot C(:NOH)(CH_2)_3\cdot COOH = CN(CH_2)_3\cdot COOH + H_2O + CO_2.$$

Durch sd. W. wird die α-Oximidoadipinsäure gleichfalls in das Halbnitril der Glutarsäure übergeführt.

In ganz analoger Weise studiert Vf. auch die *β-Ketohexamethylencarbonsäure* u. gelangt zu den ganz analogen Derivaten der *Pimelinsäure*.

Die durch Reduktion der α-Oximidosäure gewonnenen α-Amidosäuren wird Vf. später beschreiben; auch kündigt er eine Veröffentlichung der Resultate seiner Verss. über die β-Ketoncarbonsäureester aus Adipin-, β-Methyladipin-, Pimelin- und Korksäureester in den Annalen an.

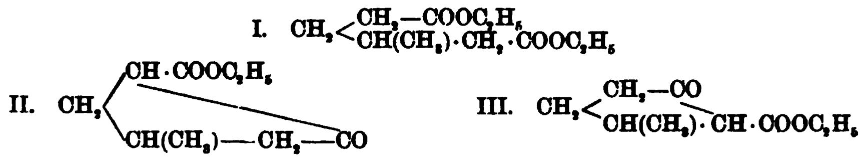
α-Oximidoadipinsäureäthylester, $C_{10}H_{17}O_5N$. Aus Ketopentamethylencarbonsäureester, Äthylnitrit u. Natriumäthylat. Ausbeute: 60% der Theorie. Farblose Nadeln, F. 52—53°, wl. in W. und Lg., sonst sll.; unl. in Sodalsg., l. in verd. Alkalien und daraus wieder unverändert abzuscheiden. — *α-Oximidoadipinsäure*, $COOH\cdot C(:NOH)\cdot(CH_2)_3\cdot COOH$. Rein weiße Kryställchen, F. 151—152° unter Gasentw., wl. in Ä., Bzl. und k. W., l. in 2—3 Tln. W. (60°) und sll. in A. Die Lsg. wird durch $FeCl_3$ braunrot gefärbt. Aus ihrer Lsg. in konz. H_2SO_4 wird sie durch Zusatz von Eis unverändert wieder abgeschieden. — Salze. a. Neutrale: K-Salz. Halbfeste, zerfließliche M. Ag-Salz, krystallinisch, swl. in W., verpufft bei 100°. Cu-Salz, grün, swl. in W. Ba-Salz, l. in W. b. Saure: Barium- und Kupfersalz, l. in W.; Ag-Salz, $C_6H_8O_5NAg$, krystallinisch, auch in heißem W. wl. — *Halbnitril der*

Glutarsäure-γ-cyanbuttersäure (Pentannitrilsäure), $C_5H_7O_2N$. Farblose, sehr zerfliefsliche Blättchen oder aus Lg., spiefsige Aggregate, sll. in W., A., Ä. und Bzl., wl. in Lg., F. ca. 45°. Ba-Salz, gummiartige M., ll. in W., wird beim Zerreiben mit A. krystallinisch. Ag-Salz, aus W. als flockig-weifse Fällung, verharzt beim Umkrystallisieren. Cu-Salz, tiefblaue Kryställchen, zwl. in W. — Die Säure wird durch Kochen mit verd. NaOH zu *Glutarsäure*, F. 97°, verseift. Mit Hydroxylamin entsteht neben einer nicht isolierten Amidoximsäure. *Glutarimidoxim*, F. 196°. Durch Erhitzen mit W. auf 190° wird *Glutarimid* (F. 152°) gebildet.

Bisnitroso-β-ketopentamethylencarbonsäureester, $C_{16}H_{22}O_8N_2$. Aus genanntem Ketoncarbonsäureester, Äthylnitrit und Salzsäure oder Acetylchlorid in der Kälte. Ausbeute: 60—80°/₀ der Theorie. Swl. in A., A., Bzl. und Essigester, wl. in Chlf. Die an und für sich farblose Lsg. wird beim Erwärmen blaugrün, beim Erkalten wieder farblos. Bei 114° zers. unter lebhafter Gasentw., giebt Liebermann's Rk. Die Spaltung mit alkoh. Kali und Natriumäthylat führt in nahezu quantitativer Ausbeute zur α-Oximidoadipinsäure, resp. deren Ester, diejenige mit Salzsäure liefert gleichfalls etwas Ester.

α-Oximidopimelinsäure, $C_7H_{11}O_5N$. F. 142—143° unter Gasentw., wl. in Ä., Bzl. und k. W., l. in A., giebt mit $FeCl_3$ rotbraune Färbung. Die *Salze* sind denen der α-Oximidoadipinsäure völlig analog, charakteristisch ist das saure *Silbersalz* $C_7H_{10}O_5NAg$; flimmernde Kryställchen. *Äthylester*, schwach gefärbtes, dickes Öl. Liefert beim Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid nicht krystallisierende Prodd., die bei Verseifung mit Alkalien Pimelinsäure (F. 150°) geben und als *δ-Cyanvaleriansäure* aufzufassen sind. Ba- und Ag-Salz, wie diejenigen der γ-Cyanbuttersäure. — *Bisnitrosoketohexamethylencarbonsäureäthylester*, $C_{18}H_{26}O_8N_2$. Die Darst. analog derjenigen obiger Bisnitrosylverb. liefert 30°/₀ Ausbeute. Farbl. Kryställchen, F. 110° unter Gasentw. und Zers. In A., Ä., Bzl. und Chlf. leichter l., als die erst beschriebene Bisnitrosylverb., sonst aber in den Eigenschaften dieser völlig analog. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 579—95. 26/2. [12/2.] Chem. Inst. d. Akad. d. Wissenschaften. München.) Ruff.

W. Dieckmann und **A. Groeneveld**, *Über Nitrosierungsprodukte und Konstitution des durch Kondensation von β-Methyladipinsäureester entstehenden Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters.* In analoger Weise, wie beim Adipinsäureester (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 102; C. **94**. I. 414), hat der eine der Vff. die in der Überschrift genannte und Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1472 kurz erwähnte intramolekulare *Kondensation des β-Methyladipinsäureesters* (I.) ausgeführt; bei derselben konnten zwei isomere cyklische β-Ketoncarbonsäuren entstehen (II. und III.); eine Entscheidung für die erhaltene Verb. war nicht durch Keton- oder Säurespaltung, wohl aber durch die im vorstehenden Ref. geschilderte Spaltung mit salpetriger S. möglich, die bei II. zuletzt zu β-Methylglutarsäure, $COOH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, und bei III. zu α-Methylglutarsäure, $COOH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, führen mufste. Vff. stellten fest, dafs in dem ursprünglichen Kondensationsprod. ein Gemisch der beiden Isomeren (II. und III.) vorliegt, dessen Hauptmenge aber die Verb. II. bildet.



Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester, $C_{11}H_{18}O_4$, durch Kondensation von β-Methyladipinsäureester mit Natrium. Farbloses Öl. Kp_{12}. 112—113°. — *α-Oximido-β-methyladipinsäureester*, $C_{11}H_{19}O_5N$, aus vorigem mit Natriumäthylat u. salpetriger

S. oder mit Äthylnitrit u. Natriumäthylat in 50% Ausbeute. Krystallinisch, F. 59 bis 60°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg., swl. in W.; er l. sich farblos in verd. Alkalien, wird aber allmählich verseift.

α-Oximido-β-methyladipinsäure (Methyl-4-hexanonoxim-2-disäure), COOH·C(: NOH)·CH_2·CH(CH_3)·CH_2·COOH, durch Verseifung des Esters. Farblose Krystalle, F. 162—163° unter Gasentw., ll. in A., wl. in Ä., Bzl. u. k. W., l. in 15 Tln. 60° w. W. Mit $FeCl_3$ rotbraun, giebt die LIEBERMANN'sche Rk. nicht. *Salze:* Dieselben gleichen denen der α-Oximidoadipinsäure (s. vorstehendes Ref.). Neutrales Ag-Salz, $C_7H_9O_5NAg_2$, weifser, lichtempfindlicher Nd., verpufft bei 110°. Saures Ag-Salz, $C_7H_{10}O_5NAg$, silberglänzende, lichtbeständige Nädelchen, bei 110° nicht zers.

Die Spaltung der S. mit Essigsäureanhydrid oder durch Erwärmen liefert ein dickes Öl, das nach vorstehendem Ref. als *Halbnitril der β-Methylglutarsäure* aufzufassen ist. Dasselbe liefert, mit Natronlauge verseift, *β-Methylglutarsäure* vom F. 85 bis 86° (α-Methylglutarsäure, F. 76°), welche mit Oxalester u. Natriumäthylat nach Vf.'s Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1932; C. **99**. II. 284) kondensiert, *4-Methyl-1-2-diketopentamethylen-3-5-dicarbonsäureester*, ($C_{12}H_{16}O_6$), F. 108°, liefert. — Durch eine annähernd quantitative Spaltung des aus β-Methyladipinsäure erhaltenen Kondensationsgemisches stellten Vff. fest, dafs Verb. I. dessen Hauptmenge bildet, während sie die Ggw. von Verb. II. indirekt aus der Differenz der FF. obigen Oximidoesters und des nachstehend beschriebenen erschlossen.

Bisnitrosomethyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester. Äthylester. Aus Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester, Äthylnitrit u. Acetylchlorid, $C_{18}H_{28}O_8N_2$. Prismatische Krystalle; F. 94° unter Zers., wl. in A., Ä., Bzl., l. in Chlf., ist im übrigen völlig analog den in vorstehendem Referat beschriebenen Bisnitrosylverbb. *Methylester*, $C_{16}H_{22}O_8N_2$. F. 94°. In allen Lösungsmitteln schwerer l., sonst wie voriger. Bei der Spaltung des Äthylesters mit Natriumäthylat oder alkoh. Salzsäure entsteht wieder *α-Oximido-β-methyladipinsäureester* (s. o.). Lange Nadeln, F. 64—65°, also 5° höher, als oben, sonst ganz wie die dort beschriebene Verb. Der zuletzt beschriebene Ester wird von Vff. als die reinere Form aufgefafst; er giebt, verseift, dieselbe S. vom F. 162—163°.

In einer Anmerkung beschreibt der Vf. einige weitere, analog obigen hergestellte, Oximidoverbb.: *α-Oximidopropionsäureäthylester*, $C_5H_9O_3N$, F. 93—94°, mit 75% Ausbeute. — *α-Oximidobuttersäureäthylester*, CH_3·CH_2·C(: NOH)·$COOC_2H_5$. Prismen, F. 62—63°; Ausbeute 60%; ll. in A., Ä., Bzl., l. in Lg., wl. in W. — *α-Oximidozimmtsäureäthylester*, C_6H_5·CH_2·C(: NOH)·$COOC_2H_5$, Prismen, F. 57—58°, l. wie voriger. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 595—605. 26/2. [12/2.] Chem. Inst. d. Akad. d. Wissensch. München.) RUFF.

Ph. A. Guye und **E. Aston**, *Über das Drehungsvermögen der aktiven Valeriansäure.* Die Vff. haben (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 819; C. **98**. I. 4) gezeigt, dafs Amylalkohol als Gas stärkere Drehung bewirkt, als als Fl. Das erklärt sich daraus, dafs der Amylalkohol im flüssigen Zustande aus komplexen Molekülen besteht, als Gas aus einfachen, und dafs die komplexen Moleküle weniger aktiv sind. Bei der Valeriansäure ist die Drehung im Gaszustande wenig von der Drehung der Fl. verschieden. Sie ist etwas kleiner, und der Unterschied erklärt sich aus dem Temperaturunterschied:

$[\alpha]_D$ bei 16° (flüssig) +9,07, bei 99° (flüssig) +7,54, bei 188° (gasförmig) +7,3.

Dafs die Drehung der Valeriansäure von der Association beeinflufst wird, ergiebt sich daraus, dafs sie in wss. Lsg., wo die Moleküle einfach sind, gröfser ist als im Zustande der reinen Fl., in dem stark polymerisierenden Äthylenbromid dagegen kleiner. Der Unterschied zwischen Valeriansäure und Amylalkohol wird dadurch erklärt, dafs die letztere normale Dampfmoleküle bildet, während die S. auch im

Dampf stark polymerisiert ist. Auch im flüssigen Zustande verhalten sich beide Stoffe verschieden, insofern nach RAMSAY und SHIELDS die Polymerisation des Amylalkohols durch Temperatursteigerung stark, die der Valeriansäure nur wenig verringert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 585—88. [26/2.*].) BODLÄNDER.

L. Prunier, *Allgemeine Beobachtungen über die Brechweinsteine.* Vf. knüpft an eine kürzlich erschienene Abhandlung von BAUDRAN über die Brechweinsteine einige allgemeine Betrachtungen. Die von dem genannten Autor dargestellten Brechweinsteine sind Derivate des sauren Kaliumtartrats, in dem je eine Säure- und sekundäre Alkoholgruppe frei ist, und dessen zweite sekundäre Alkoholgruppe ein wenig beständiges Oxydhydrat enthält. Während der gewöhnliche Brechweinstein in der Siedehitze dargestellt wird, verfuhr BAUDRAN in der Weise, dafs er frisch in der Kälte gefälltes Antimonoxyd in k. Weinsäure löste. Da unter diesen Bedingungen allein die Alkoholgruppen in Rk. treten, so erhielt er, je nach der Menge des verwendeten Oxyds, die Verb. I oder II.

I. $CO_2H \cdot CHOH \cdot CHOSbO \cdot CO_2H$ II. $CO_2H \cdot CHOSbO \cdot CHOSbO \cdot CO_2H$.

Durch Sättigen einer Säuregruppe der Verb. I. durch KOH oder durch Mischen der Lsgg. von je 1 Mol. der Verb. II. und des neutralen Kaliumtartrats entstand dann der gut krystallisierende Körper $CO_2H \cdot CHOSbO \cdot CHOH \cdot CO_2K$, in dem die Stellung der freien Alkoholgruppe noch nicht sicher bestimmt ist.

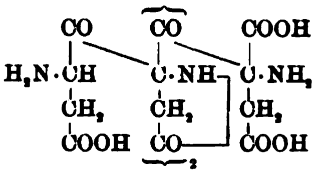
Diesen Körper, der alle Rkk. des Brechweinsteins zeigt, betrachtet Vf. in bezug auf Bildungsweise und Unveränderlichkeit der physikalischen Eigenschaften als den Typus dieser Gruppe, von dem sich die korrespondierenden Brechweinsteine des As u. Bi direkt ableiten. Das Sb, As und Bi sind in diesen Verbb. auf direktem Wege nicht nachzuweisen. Das Sb erhöht die Rechtsdrehung der Weinsäure ganz beträchtlich, während das K dieselbe nur wenig beeinflufst. Das As wirkt auf die Rechtsdrehung der Weinsäure weniger ein, als das Sb; zwischen beiden steht das Bi. — Weinsäurederivate der gleichen Klasse lassen sich auch mit der Borsäure und den Sesquioxydhydraten darstellen; auf diese wird Vf. später zurückkommen. (Bull. Soc. Chim. Paris (3) **23**. 101—3. 20/2.) DÜSTERBEHN.

Hugo Schiff, *Über Polyaspartsäuren.* (Dritte Abhandlung.) Vgl. LIEBIG's Ann. **307**. 231; C. **99**. II. 301. I. Polyaspartamide. (Mitbearbeitet von **Giulio Marzichi.**) Beim 8—9-stündigem Erhitzen von in der Kälte mit trockenem NH_3 gesättigtem Oktaspartid mit einer Lsg. von trockenem NH_3 in absolutem Ä. auf 100° im Einschmelzrohr bildet sich ein gelbes Pulver der Zus. $C_{32}H_{26}N_8O_{17} + 4NH_3$, das schon beim Stehen über H_2SO_4, schneller beim 24-stündigen Erhitzen auf 120° 1 Mol. NH_3 verliert unter B. eines *Oktasparttriamids*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17} \cdot 3NH_3$. Letzteres, in seinem Verhalten an das früher (l. c.) beschriebene Diamid erinnernd, liefert ein blaugrünes Kupfersalz der Zus. $H[(C_4H_4NO_2 \cdot NH_2)_3 \cdot (C_4H_4NO_3)_4Cu_2 \cdot C_4H_5NO_3]OH$ u. ein basisches Kupfersalz der Formel: $H[(C_4H_4NO_2NH_2)_3 \cdot (C_4H_4NO_3 \cdot Cu \cdot OH)_5]OH$. — *Tetraspartid*, $C_{16}H_{14}N_4O_9 + 4^1/_2H_2O$, verliert sein Krystallwasser langsam schon bei 100°, vollständig bei 120—130°. Bei schnellerem Erhitzen auf höhere Temperatur entsteht jedoch statt des wasserfreien Tetraspartids die *Diaspartiddiaspartsäure* (I.), die in der Kälte 4 Mol. NH_3 absorbiert unter B. der *Verbindung* $C_{16}H_{18}N_4O_{11} \cdot 4NH_3$. Aus dieser resultiert leicht die *Diammoniakverbindung* $C_{16}H_{18}N_4O_{11} \cdot 2NH_3$, l. in w. W. Beim Abkühlen dieser Lsg. setzt sich auf Zusatz von konz. Essigsäure oder neutralen Salzen ein Teil der Verb. als gelatinöser Nd. ab. Mit verd. KOH entwickelt die Lsg. schon in der Kälte NH_3. Beim Erhitzen nimmt die ursprünglich neutrale Lsg. saure Rk. an u. hinterläfst beim Verdampfen eine fast farblose, kaum hygroskopische *Verbindung* der Zus. $C_{16}H_{22}N_4O_{13} \cdot 2NH_3$, deren wss. Lsg., saurer Rk., weder durch Essigsäure, noch durch Alkalisalze gefällt wird. Aus einer Lsg. des

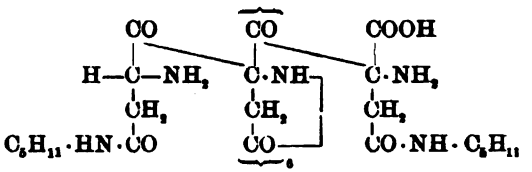
Diammoniaksalzes $C_{16}H_{18}N_4O_{11}\cdot 2NH_3$, in wss. NH_3 erhielten Vff. das hygroskopische, in W. sll. Salz, $C_{16}H_{22}N_4O_{13}\cdot 4NH_3$, und bereiteten Vff. von diesem u. den anderen Ammoniaksalzen die entsprechenden Kupfersalze. Bei längerem Erhitzen auf 200 bis 210° verlieren die Ammoniaktetraspartate völlig ihr NH_3 und hinterlassen einen gelblichen, in W. unl. Rückstand von der Zus. des Oktaspartids, das danach aus 2 Mol. Tetraspartid unter Austritt von 1 Mol. H_2O sich bildet.

II. Substituierte Polyasparagine. (Mitbearbeitet von **Mario Betti.**) (Vgl. LIEBIG's Ann. **303.** 183; C. **99.** I. 188.) Derivate des Isoamylamins: *Diamylaminoktaspartid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}\cdot 2C_5H_{13}N$, entspricht wahrscheinlich der Formel II. B. Bei etwa zweistündigem Erhitzen von 3 g trockenem Oktaspartid und 2 g über KOH destilliertem Amylamin im Einschmelzrohr auf 130—140°. Gelbe M., unl. in Solvenzien. *Hexaamylaminoktaspartid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}\cdot 6C_5H_{13}N$, bildet sich beim Erhitzen von Oktaspartid und Amylamin auf 150°. Gelbe M., wl. in NH_3, nur zum Teil l. in verd. Essigsäure u. konz. KOH. *Heptaamylaminoktaspartid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}\cdot 7C_5H_{13}N$ entsteht beim längeren Erhitzen seiner Komponenten auf 150—153°. Fast weißes,

I.

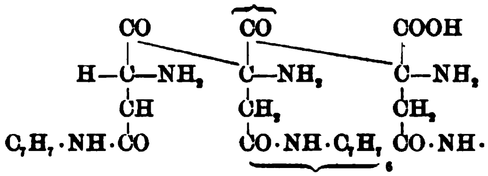


II.



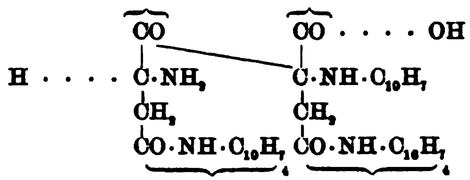
krystallinisches Pulver, unl. in Solvenzien, schm. unter Zers. gegen 220°, entwickelt mit KOH, in dem es zum Teil l. ist, den Geruch von Amylamin und giebt, wie auch das Hexaamylaminderivat, eine langsam auftretende Biuretreaktion. — Während Piperidin nicht reagierte, lieferte Benzylamin bei 150—160° ein *Tetrabenzylaminoktaspartid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}\cdot 4C_7H_9N$, gelbe M. ohne F., wl. in k. KOH und w. NH_3, welche die Biuretrk. giebt, und bei weiterem Erhitzen auf 160° ein *Oktobenzylaminoktaspartid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}\cdot 8C_7H_9N$ (III.), gelbe, unl. M., die bei 205° zu schmelzen

III.



beginnt. — *Tetratoluylendiaminoktaspartid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}\cdot 4C_7H_{10}N_2$. B. Beim Erhitzen von 6 g m-Toluylendiamin und 3 g Oktaspartid auf 200°. Die mittels mit HCl angesäuertem A. extrahierte M. wurde, in NH_3 gel., mit Essigsäure gefällt. Gelbbraunes, amorphes Pulver, wl. in Essigsäure und in KOH, zers. sich über 250°, entwickelt mit KOH in der Wärme NH_3 und giebt mit Furfurol und Essigsäure eine Rotfärbung. Von den Kupfersalzen dieser Verb. entsprach eines der Zus. $H\{[(C_4H_4NO_3)_2Cu]\cdot(4C_4H_4NO_2\cdot NH\cdot C_7H_6\cdot NH_2)\cdot(2C_4H_4NO_3\cdot CuOH)\}OH$, ein zweites, ebenfalls grün gefärbtes Salz, das sich über 200° zers., der Zus. $H\{[(C_4H_4NO_3)_2Cu]_2\cdot(4C_4H_4NO_2\cdot NH\cdot C_7H_6\cdot NH_2)\}OH$. — *Dibenzidinoktaspartid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}\cdot 2C_{12}H_{12}N_2$. B. Beim Erhitzen von Benzidin und Oktaspartid auf 160°. Leicht verharzbarer Körper. Giebt die Biuretreaktion. — *Tribenzidinoktaspartid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}\cdot 3C_{12}H_{12}N_2$. B. Beim Erhitzen der Komponenten auf 190°. Wl. M., giebt die Biuretreaktion. Ihr Kupfersalz entsprach der Zus. $H[(3C_4H_4NO_2\cdot NH\cdot C_{12}H_8\cdot NH_2)\cdot(5C_4H_4NO_3\cdot CuOH)]OH\cdot 4H_2O$. *Pentabenzidinoktaspartid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}\cdot 5C_{12}H_{12}N_2$. B. Aus

dem Tribenzidinderivat durch Erhitzen mit neuen Mengen Benzidin auf 190°. Harzartiges, schwarzes, unl. Pulver ohne F. Unter besonderen Bedingungen wird aus dem Tribenzidinderivat ein amorphes, gelbbraunes Pulver der Zus. $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ + $5C_{12}H_{12}N_2$—$4NH_3$ erhalten. — *Tetranaphtyloktonaphtylaminoktaspartid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ + $12C_{10}H_7NH_2$—$4NH_3$ (IV.). B. Beim Erhitzen von β-Naphtylamin und Okt-

IV. 

aspartid auf 230°. Gelbliche Flocken, F. 165—166°, l. in KOH. Giebt nicht die Biuretreaktion. — Zum Schluſs folgert Vf. aus seinen bisherigen Verss., daſs die Zahl der in die Aspartide eintretenden Amingruppen nicht so sehr von dem aromatischen oder aliphatischen Charakter der betreffenden Basen, als von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Zeitdauer der Einw.) abhängt, und daſs nur die primären Amine, nicht aber die Säureamide, resp. sekundäre, tertiäre Amine in Rk. treten. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 8—25. 27/2. [6/10. 1899.] Florenz.) Roth.

Henry L. Wheeler, *Über die Umlagerung von Imidoestern. (Zweite Mitteilung.)* In der ersten Mitteilung (Wheeler und Johnson, Amer. Chem. J. **21**. 185; C. **99**. I. 981) wurde berichtet, daſs bei den Verss., aus Silberformanilid und Jodäthyl bei 100° Phenylformimidoäther darzustellen, anstatt dieser Verb. das isomere Äthylamid entsteht. Vf. untersucht nun diese Umlagerung weiter. Die Pinner'schen Imidoester reagieren langsam auch bei gewöhnlicher Temperatur mit Methyl- u. Äthyljodid unter B. von Alkylamiden. Bei den Benzimidoestern finden sich daneben stets Benzamid u. Benzonitril. Isobutyljodid liefert als Hauptprodd. Benzamid u. Isobutylen:

$$1.\ C_4H_9J = C_4H_8 + HJ.$$
$$2.\ C_6H_5C(NH)OC_4H_9 + HJ = C_6H_5CONH_2 + C_4H_9J.$$

Bei Methyl- und Äthyljodid ist dagegen die Hauptrk.:

$$C_6H_5C(:NH)OC_4H_9 + CH_3J = C_6H_5C(:O)NHCH_3 + C_4H_9J.$$

Es finden also bei Behandlung acyklischer Imidoester mit niedrigeren Alkyljodiden drei Hauptrkk. statt: 1. Verschiebung der Alkylgruppe vom Sauerstoff zum Stickstoff. — 2. B. von Jodwasserstoff, der mit unverändertem Imidoester ein primäres Amid liefert. — 3. Zers. von Imidoester mit Nitril und A. Im Laufe der Unters. wurde dargestellt *Isobutylbenzamid*, $C_6H_5CONHC_4H_9$, aus Isobutylamin und Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode. Kp_{760}. 308—313° unter geringer Zers., Kp_{13}. 173—178°, F. 57—58°.

Mit **Treat B. Johnson** zusammen untersuchte Vf. *Phenylacetimidoester*, die mit Alkyljodiden normal reagierten.

Mit **Munson D. Atwater** wurden folgende Ester dargestellt und untersucht: *Furimidomethylester*, $C_4H_3OC(NH)OCH_3$. Aus Furylcyanid nach der Pinner'schen Vorschrift. Klares, farbloses Öl, Kp_8. 52—57°, Kp_{763}. 169—172°. Er liefert mit Jodmethyl *Methylbrenzschleimsäureamid*, $C_4H_3OCONHCH_3$. Farblose Krystalle aus Lg., F. 64°, Kp. 250—253°. *p-Tolenylimidomethylester*, $C_9H_{11}NO$, wird nach der gewöhnlichen Methode aus p-Tolunitril erhalten. Farbloses Öl, $Kp_{16,5}$. 105,5°. *β-Naphtylimidoäthylester*, $C_{13}H_{13}NO$. Aus β-Naphtonitril. Unter verändertem Druck unzers. destillierbar. Beide Ester reagieren normal.

Mit **Bayard Barnes** zusammen stellt Vf. Verss. mit *Silbersuccinimid* und *Benzoylbenzimidoester* an. Nach früheren Beobachtungen giebt vollkommen trockenes Silbersuccinimid mit Jodalkylen bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoffester, doch entstehen daneben auch kleine Mengen Stickstoffester durch Umlagerung der Sauerstoffester. Dementsprechend entstehen bei höherer Temperatur hauptsächlich Stickstoffester, z. B. mit Jodmethyl bei 100° N-Methylsuccinimid. Als Beispiel eines Acylimidoesters wurde Benzoylbenzimidoester gewählt, doch konnte hier keine Umlagerung beobachtet werden. Der Ester wurde bei 200° in Benzonitril und Äthylbenzoat gespalten. (Amer. Chem. J. **23**. 135—50. Februar. [27/6. 1899.] New-Haven. Sheffield Lab. of Yale Univ.) Posner.

Howard H. Higbee, *Die Doppelhaloide des Antimons mit Anilin und den Toluidinen.* Die Unters. wurde unternommen, um die Gültigkeit des Remsen'schen Gesetzes über die Zus. der Doppelhaloide (Amer. Chem. J. **11**. 291; **14**. 87) zu prüfen. Die Salze wurden so dargestellt, dafs das Haloid der Base und das entsprechende des Antimons, jedes in der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure gel., heifs in den berechneten Molekularverhältnissen gemischt u. die erhaltenen Krystallisationen auf ihre Einheitlichkeit geprüft und analysiert wurden. *Trianilinantimonchlorid*, $(C_6H_5NH_2HCl)_3 \cdot SbCl_3 \cdot H_2O$. Dicke, farblose, monokline Prismen, ll. in verd. Mineralsäuren u. A. W. oder verd. A. fällen eine weifse Antimonverb. *Monanilinantimonchlorid*, $C_6H_5NH_2HCl \cdot SbCl_3 \cdot H_2O$. Dünne, farblose Platten. *Di-o-toluidinantimonchlorid*, $(C_6H_4CH_3NH_2HCl)_2 \cdot SbCl_3$. Ähnlich den Anilindoppelsalzen. *Tri-m-toluidinantimonchlorid*, $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2HCl)_3 \cdot SbCl_3$. Orthorhombische Tafeln. *Di-m-toluidinantimonchlorid*, $(C_6H_4CH_3NH_2HCl)_2 \cdot SbCl_3 \cdot H_2O$. Feine, krystallinische Körner. *Di-p-toluidinantimonchlorid*, $(C_6H_4CH_3NH_2HCl)_2 \cdot SbCl_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$. Lange, farblose Nadeln. *Tri-p-toluidinantimonchlorid*, $(C_6H_4CH_3NH_2HCl)_3 \cdot SbCl_3 \cdot H_2O$. Farblose, körnige Krystalle. *Dianilinantimonbromid*, $(C_6H_5NH_2HBr)_2 \cdot SbBr_3$. Gelbe, orthorhombische Krystalle. *Tetraanilinantimonbromid*, $(C_6H_5NH_2HBr)_4 \cdot SbBr_3 \cdot H_2O$. Orthorhombische Tafeln. *Tri-o-toluidinantimonbromid*, $(C_6H_4CH_3NH_2HBr)_3 \cdot SbBr_3$. Kurze Prismen. *Di-m-toluidinantimonbromid*, $(C_6H_4CH_3NH_2HBr)_2 \cdot SbBr_3$. Hellgelbe Nadeln. *Di-p-toluidinantimonbromid*, $(C_6H_4CH_3NH_2HBr)_2 \cdot SbBr_3 \cdot (H_2O)$. *Tri-p-toluidinantimonbromid*, $(C_6H_4CH_3NH_2HBr)_3 \cdot SbBr_3$. *Tetra-p-toluidinantimonbromid*, $(C_6H_4CH_3NH_2HBr)_4 \cdot SbBr_3$. Alle drei Salze sind in trockener Luft kanariengelb, in feuchter schneeweifs. *Monoanilinantimonjodid*, $C_6H_5NH_2HJ \cdot SbJ_3$. Körnige Krystalle. *Trianilindiantimonjodid*, $(C_6H_5NH_2HJ)_3 \cdot (SbJ_3)_2$. Feine, karminrote Nadeln. *Tetranilinantimonjodid*, $(C_6H_5NH_2HJ)_4 \cdot SbJ_3$. Goldgelbe Krystalle. *Mono-o-toluidinantimonjodid*, $(C_6H_4CH_3NH_2HJ) \cdot SbJ_3$. Kurze, rote Nadeln. *Tri-o-toluidindiantimonjodid*, $(C_6H_4CH_3NH_2HJ)_3 \cdot (SbJ_3)_2$. Bronzefarbige Blätter. *Tri-m-toluidindiantimonjodid*, $(C_6H_4CH_3NH_2HJ)_3 \cdot (SbJ_3)_2$. Glänzende, rote Prismen. *Mono-p-toluidinantimonjodid*, $C_6H_4CH_3NH_2HJ \cdot SbJ_3$. Orangerote, prismatische Krystalle. (Amer. Chem. J. **23**. 150—73. Februar.) Posner.

A. Hantzsch und **J. S. Smythe**, *Zur Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide.* Die von Hantzsch, Schleissing u. Jäger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2337; C. **97**. II. 1051) festgestellte Umlagerung z. B.: $Br_3C_6H_2 \cdot N_2 \cdot Cl \longrightarrow ClBr_2C_6H_2 \cdot N_2 \cdot Br$, von der qualitativ festgestellt war, dafs die Umlagerungstendenz mit der Zahl der Bromatome wächst, dafs Brom in Metastellung nicht ausgetauscht wird, dafs sie in alkoh. Lsg. schnell, in wss. Lsg. langsam verläuft, und dafs sie durch freie Salzsäure mäfsig, durch Temperaturerhöhung erheblich beschleunigt wird, ist möglichst quantitativ verfolgt worden. Durch Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit des *Tribrombenzoldiazoniumchlorides* in methylalkoh. Lsg. wurde bewiesen, dafs der Prozefs monomolekular, d. h. innerhalb eines einzigen, undissociierten Moleküls verläuft. Die nach der Gleichung:

$$K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$$

berechnete Geschwindigkeit gab hinreichend konstante Werte. In dem Maße als durch Lösen in W. und Verdünnen dieser Lsg. das Chlor abdissociert wird, verlangsamt sich die Rk. Untersucht werden die Chloride des *o-Brombenzoldiazoniums, 2,4-Dibrombenzoldiazoniums, 2,6-Dibrombenzoldiazoniums, 2,4-Dibrom-o-toluoldiazoniums, 2,6-Dibrom-p-toluoldiazoniums, 2,4,6-Tribrombenzoldiazoniums, 2,4,6-Tribrom-m-toluoldiazoniums, Pentabrombenzoldiazoniums*. Obgleich die o-Stellung für die Umlagerung am begünstigsten ist, waren die Verss. mit Mono-o-bromdiazoniumchlorid resultatlos. Dibromverbb. lagern sich langsamer um als Tribromverbb., Toluolverbb. langsamer als Benzolverbb. von gleichem Bromgehalt, Methyl verzögert also die Rk. sowohl in o- und p-, als auch in m-Stellung. Die 2,6-Verbb. wandeln sich in die Bzl.- u. Toluolreihe schneller um als die 2,4-Verbb., das Brom wandert also aus der o-Stellung schneller als aus der p-Stellung. Der beschleunigte Einfluſs der Temperatur ist sehr bedeutend (s. unten bei Tribrombenzoldiazoniumchlorid). Die Geschwindigkeit der Rk. steht im umgekehrten Verhältnis zur dissociierenden Kraft des Lösungsmittels, sie ist also bei A. gröſser als bei Holzgeist u. hier gröſser als bei W., sie nimmt annähernd proportional der Verdünnung ab; durch Vermehrung der Chlor- und Wasserstoffionen (Zusatz von $BaCl_2$ und HCl) nimmt sie etwas zu, mehr im letzteren Fall, also vor allem durch die H-Ionen, was auch daraus hervorgeht, daſs die Umlagerung von $Br_3C_6H_2 \cdot N_2 \cdot Cl \cdot HCl$ verlangsamt wird durch Natriumacetat, also bei gleich bleibender Zahl der Chlorionen u. Verminderung der H-Ionen. *Pentabromanilin* ist auch in konz. SS. swl.; die Diazoniumsalze lieſsen sich daher nur in geringer Menge gewinnen, am leichtesten das Perbromid, $Br_5C_6 \cdot N_2Br_3$; aus dem in Lsg. befindlichen Chlorid entsteht beim Kochen mit A. und Salzsäure *2,4,6-Trichlordibrombenzol*, es werden also wiederum die o- und p-Bromatome umgetaucht, die m-Atome nicht; mit A. gekocht geben die Pentabrombenzoldiazoniumsalze *Pentabrombenzol* vom F. 158° (nicht 255° oder 260°).

Experimentelles. Die reinen Bromdiazoniumchloride wurden in den betr. Lösungsmitteln im Thermostaten konstant gehalten, die Proben in $AgNO_3$-Lsg. einflieſsen gelassen und das Gemisch von AgCl u. AgBr im Chlorstrom geglüht. *Drittelsaures o-Brombenzoldiazoniumchlorid*, $3\,BrC_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl + HCl$; B. durch HCl u. Amylnitrit aus der alkoh. Lsg. von o-Bromanilin und Fällen mit Ä. Bleibt auch bei längerem Stehen in A. unverändert. — *2,4-Dibrombenzoldiazoniumchlorid*, aus der alkoh. Lsg. durch Ä. gefällt. Schöne, farblose Nadeln. Reagiert neutral. In W. wandert das Brom auch bei 15° nicht, in Holzgeist bei 20° langsam. — *Saures 2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumchlorid*, $C_6H_2Br_3 \cdot N_2Cl \cdot HCl + 4H_2O$; Darst. aus 1 g Tribromanilin in absolutem Ä. durch Schütteln mit Amylnitrit bei 0°. Verändert sich in wss. Lsg. bei Verdünnung von 32 bei 0° gar nicht, bei 20° langsam, in Methylalkohol bei 0° schnell und in A. auch unter 0° fast momentan.

Versuche über Einfluſs der Stellung der Halogene. *2,6-Dibrombenzoldiazoniumchlorid*, $C_6H_3 \cdot Br_2 \cdot N_2 \cdot Cl$. B. Aus 2,6-Dibromanilin in Eg. durch HCl, Abkühlen bis zur beginnenden Erstarrung des Eg., Zufügen von Amylnitrit u. Ausfällen mit k. Ä. Farblose, schöne Nadeln. Lagert sich viel schneller um als das 2,4-Dibromdiazoniumsalz; färbt sich nach einigem Stehen im Exsikkator gelb; in Methylalkohol geht die Umlagerung dreimal so weit als bei dem 2,4-Salz. Bei den Toluolderivaten zeigte sich die Verlangsamung durch die Methylgruppe; *2,6-Dibrom-p-toluoldiazoniumchlorid* lagert sich schneller um als *2,4-Dibrom-o-toluoldiazoniumchlorid*. Bei den Umlagerungen tritt das Chlor hauptsächlich in die o-Stellung.

Der Einfluſs der Lösungsmittel (W., Methylalkohol, A., Eg.) wurde am *2,6-Dibrom-p-toluoldiazoniumchlorid* studiert. In W. ist die Umwandlung auch bei

20° nicht nachweisbar, in Methylalkohol bei 15° gering, in A. sind bei 15° und v = 20 in einer Stunde 37,5 % umgewandelt. — *2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumchlorid* wurde für die Verss. in W. aus dem sauren Sulfat in wss. Lsg. durch $BaCl_2$ hergestellt; bei 50° ist die Wanderung noch kaum merklich, bei 70° und 100° stark aber von Zerss. begleitet; in Methylalkohol ist sie bei mittleren Temperaturen schnell und in A. sehr schnell, aber schon durch 10 % W. im A. wird sie stark verzögert; in Eg. ist das Salz für Verss. zu wenig l.

Der stark verzögernde Einflufs des Methyls zeigte sich auch beim *2,4,6-Tribrom-m-toluoldiazoniumchlorid*, $CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot N_2Cl \cdot HCl + 4H_2O$. Darst. Aus Tribrom-m-toluidin in Ä. durch HCl und Amylnitrit bei 0°, oder in wss. Lsg. aus dem Sulfat durch $BaCl_2$. Rein weifs. Verändert sich in festem Zustand schon nach kurzer Zeit. Wird in W. auch bei 100° nur langsam umgelagert. Über den beim *Tribrombenzoldiazoniumchlorid* studierten Einflufs der Cl- und H-Ionen und der Verdünnung s. oben. Von demselben Salz wurden umgelagert unter gleichen Bedingungen bei 0° 11,4%, bei 4° 23%, bei 8° 33% und bei 10° 46%.

Pentabrombenzoldiazoniumsalze. *Pentabromanilin*: Darst. Aus 3,5-Dibromanilin in Eg. durch Brom. Krystalle aus A.-Toluol. F. 225°. Läfst sich nur bei Anwendung kleiner Mengen und von stark überschüssigen SS. diazotieren. In viel H_2SO_4 gelöst, mit A. und bei 5° mit Amylnitrit versetzt und mit Ä. gefällt, entsteht das feste *Pentabrombenzoldiazoniumsulfat*, das mit w. A. sehr leicht *Pentabrombenzol*, C_6HBr_5, giebt. Krystalle aus A. und Bzl. F. 158°. Sublimierbar. B. Auch aus Pentabromanilin u. N_2O_3 in sd. A. In sd. W. entsteht neben Harz dasselbe Prod., aber kein Pentabromphenol. *Pentabrombenzoldiazoninitrat*. B. Durch HNO_3 von 100%, A. und Amylnitrit bei + 35°. Kleine Blätter. Verpufft beim Erhitzen; ist in A. und W. fast unl. Giebt mit alkal. β-Naphtol einen orangeroten Farbstoff. Das *Chlorid* liefs sich auch aus Ä. nicht farblos gewinnen, sondern war durch Umlagerung stets gelb gefärbt. *Pentabrombenzoldiazoniumtribromid*, $C_6Br_5 \cdot N_2Br_3$. B. Statt des einfachen Bromids aus Pentabromanilin, HBr u. Amylnitrit in Ä. bei 15°. Gelbe Krystalle; verpufft gegen 170°. In A. und W. fast ganz unl. Durch NH_3 giebt es neben *Hexabrombenzol* (F. über 310°, beim Kochen mit A. u. beim trocknen Erhitzen Hauptprod.) *Pentabromdiazobenzolimid*, $C_6Br_5N_3$; Zers. gegen 155°; nicht ganz rein. — Pentabrombenzoldiazoniumchlorid liefert beim Stehen in mit HCl gesättigtem Ä. u. Kochen: *Trichlorbrombenzol*, F. 119°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 505—22. 26/2. [10/2.].) RASSOW.

Giovanni Ortoleva, *Über eine neue Bereitungsweise der Jodoso- u. Jododerivate.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vf. wählt für letztere Verbb. die Bezeichnung *Jodilderivate*, um eine Verwechselung mit den aromatischen Jodsubstitutionsprodd. (RJ), für welche im Italienischen der Name Jododerivate gebräuchlich ist, zu verhüten.) Die angekündigte Unters. von BAMBERGER und HILL über die direkte Oxydation von Jodarylen hat Vf. veranlafst, vor Veröffentlichung dieser Arbeit (vgl. S. 659) eigene Verss. mitzuteilen, betreffend eine neue bequeme Methode zur Darst. von Jodoso- u. Jododerivaten. Man erhält ausschliefslich Jodosoderivate, wenn man zu einer Lsg. von Chlorjodbenzolen in Pyridin W. fügt, während man nur Jododerivate gewinnt, wenn man durch eine Lsg. von Jodbenzolen in Pyridin bei Ggw. geringer Mengen W. einen langsamen Chlorstrom durchleitet. — Nach dieser Methode hat Vf. bisher dargestellt: *Jodosobenzol*, C_6H_5JO. Darst. Zu einer Lsg. von 1 g Jodchlorbenzol, $C_6H_5JCl_2$, in etwa 3 g Pyridin fügt man unter ständigem Schütteln allmählich etwa 50 ccm W. Das bald zu einer amorphen M. erstarrende Öl wird abfiltriert, mit W., A. und Chlf. gewaschen, und entsprach völlig den Angaben von WILLGERODT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3495; C. **93**. I. 301). In den Mutterlaugen fand sich unverändertes $C_6H_5JCl_2$. — *p-Jodosotoluol* wurde in ganz analoger Weise aus dem *p-Jod-*

chlortoluol erhalten. Letzteres schm., entgegen der Beobachtungen von WILLGERODT, anscheinend unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels (Tetrachlorkohlenstoff, resp. Chlf.) bei seiner Darst., bei 105—106°. Allerdings fand sich in den Mutterlaugen des Jodosotoluols die von WILLGERODT beschriebene Modifikation des p-Jodchlortoluols, F. 85°. — *Jodobenzol.* Darst. Eine Lsg. von 2 g Jodbenzol in 5 g Pyridin verd. man mit einigen Tropfen W. bis zur beginnenden Trübung, klärt die Lsg. mittels einiger Tropfen Pyridin wieder und leitet durch dieselbe einen langsamen Chlorstrom unter Vermeidung zu großer Erwärmung. Das sich abscheidende schwere Öl erstarrt bald zu einer weißen, flockigen M., die sich völlig identisch mit dem Jodobenzol von WILLGERODT (l. c.) erwies. In den Mutterlaugen wurde auf Zusatz von HNO_3 *Chlorjodbenzol,* F. 115—118°, abgeschieden. — *p-Jodotoluol,* (vgl. WILLGERODT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 360; C. **93**. I. 603) wurde in ganz analoger Weise aus dem *p-Jodtoluol,* F. 36—37°, neben geringen Mengen von *p-Chlorjodtoluol* erhalten. (Giornale della Società di Scienze Naturali ed Economiche **23**. [16/2.] Allgem.-chem. Inst. Palermo; Sep. vom Vf.) ROTH.

H. W. Hillyer, *Einwirkung von Pikrylchlorid auf Brenzkatechin bei Gegenwart von Alkalien.* Wie schon bekannt (TURPIN, J. Chem. Soc. London **1891**. 714) wirkt Pikrylchlorid in alkoh. Lsg. auf o-Amidophenol bei Ggw. von Alkali unter B. von Dinitrophenoxazin:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{OH} + {}^{Cl}_{NO_2}{>}C_6H_2(NO_2)_2 = C_6H_4{<}^{NH}_{O-}{>}C_6H_2(NO_2)_2 + HCl + HNO_2.$$

Vf. untersucht, ob Pikrylchlorid auf Brenzkatechin analog einwirkt. Dies ist der Fall, und man erhält aus 15 g Pikrylchlorid und 6,6 g Brenzkatechin in 500 ccm A. mit einer Lsg. von Natrium in A., die 4,8 g NaOH entspricht, bei sechsstündigem Erhitzen auf 60—70° einen gelben, körnigen Nd. von *1,3-Dinitro-o-diphenylendioxyd,* $C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2(NO_2)_2$. Gelbe Sphäroliten aus h. Eg., F. 192—192,5°. Zers. sich bei schnellem Erhitzen explosionsartig, bei langsamem Erh. in gelben Blättern ist es sublimierbar. Für die Grundsubstanz, deren Dinitroverb. vorliegender Körper ist, schlägt Vf. den Namen *Phenoxoxon* vor. (Amer. Chem. J. **23**. 125—28. Februar. [20/11. 1899.] Wisconsin. Lab. of organic Chemistry. University.) POSNER.

Angelo Angeli, *Über die Nitroketone und die Orthonitroderivate.* Bezugnehmend auf die Arbeiten von HANTZSCH und Schülern (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 575; C. **99**. I. 869) weist Vf. darauf hin, daß von ihm und RIMINI (Gaz. chim. ital. **25**. II. 188; C. **95**. II. 965) bereits vor 5 Jahren ein *Nitroketon,* das Nitropiperylaceton, $(CH_2O_2)C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$, erhalten worden ist. Die früheren Angaben über das Verhalten dieses Ketons ergänzt Vf. noch dahin, daß dasselbe auch leicht ein *Semicarbazon,* farblose, glänzende Schuppen, F. 151°, liefert. Das verschiedene Verhalten der isomeren Nitrosite des Safrols u. Isosafrols gegen A. sucht Vf. auch an Hand der neueren Unterss. von HANTZSCH zu erklären, doch muß in bezug hierauf wie in bezug auf die Konstitution der Peroxyde auf die Originalarbeit verwiesen werden. Weiter hebt Vf. die schon früher von ihm betonte (Gaz. chim. ital. **27**. II. 357; C. **97**. II. 1093) große Analogie der Nitroso- und Nitroreste mit der Carbonylgruppe hervor, so beispielsweise in ihrer Reaktionsfähigkeit mit Hydroxylamin, der Vf. das „Reagens der vielfachen (doppelt oder dreifachen) Bindungen" nennt. Unter Zugrundelegung dieser Analogie hat Vf. schon **1897** in gleicher Weise, wie jetzt HANTZSCH (S. 115) und WOHL (S. 117), gewisse Rkk. der Nitroderivate, wie z. B. die Salzbildung aromatischer Nitrokörper mit Alkali, durch intermediäre Addition von Natronhydrat, resp. -alkoholat zu erklären versucht. Statt diese Additionsprodd., die sich vom Typus $R\cdot N(:O)(OH)(OH)$ ableiten, mit HANTZSCH

Derivate von Nitrosäuren, resp. Nitroestersäuren zu nennen, schlägt Vf. vor, dieselben als Derivate von *Orthonitrosäuren* zu bezeichnen, und spricht zum Schlufs sein Befremden aus, dafs HANTZSCH bei der Litteraturdurchsicht des Vf.'s Arbeiten und theoretische Anschauungen übersehen hat. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 41—47. 21/1. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab. Palermo.) ROTH.

A. Étard, *Über die Oxydation durch Wasserstoffabspaltung mittels Ferricyanide. Oxydation des Camphers.* Bekanntlich werden die Ferricyanide als schwache Oxydationsmittel betrachtet. Ihre spezifische Wirkung besteht, wie Vf. durch Zitation einer Reihe von Litteraturstellen darlegt, darin, bei Einw. auf Stickstoffverbb. wasserstoffabspaltend zu wirken. Andererseits beobachtete Verfasser aber bei Einw. von Ferricyanalkali auf *Campher* die B. von *Camphersäure*, zu deren Gewinnung aus Campher starke Oxydationsmittel angewandt werden. Man mufs daher folgern, dafs die Ferricyanide eine spezifisch oxydierende Wirkung ausüben, und dafs man nicht stark und schwach wirkende Oxydationsmittel unterscheiden darf, sondern nur von Verbindungs- und Zersetzungspunkten sprechen kann, welche von der relativen Konstitution des Oxydationsmittels und des oxydierten Körpers abhängig sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 569—71. [26/2.*].) HESSE.

William A. Noyes, *Camphersäure. Achte Mitteilung.* (Amer. Chem. J. **25**. 128—35. — C. **1900**. I. 422.) POSNER.

M. Weiler, *Synthesen von Homologen des Diphenylmethans durch Oxydation von Toluol und seinen Homologen.* Bei der Oxydation von Mesitylen mit Braunstein und mäfsig verd. Schwefelsäure beobachtete Vf. die B. von *Pentamethyldiphenylmethan*, $C_6H_4(CH_3)_2—CH_2—C_6H_2(CH_3)_3$, bei der Oxydation von Toluol diejenige von *o-* und *p-Tolylphenylmethan* und vermutete als Ursache eine Kondensation von primär entstandenem A. mit unverändertem KW-stoff unter der Einw. der Schwefelsäure. Indem Vf. deshalb das zum Verdünnen der Schwefelsäure verwendete W. durch Eg. ersetzt, erzielt er aus Toluol 39,5% der Theorie o- und p-Tolylphenylmethan neben wenig Benzaldehyd, Benzoësäure, ca. 1,2% Benzylalkohol, wahrscheinlich etwas Dihydroanthracen, höhere KW-stoffe und Polycarbonsäuren; der Vorgang entspricht etwa folgendem Schema:

$$R\cdot CH_3 \longrightarrow R\cdot CH_2OH \longrightarrow R\cdot C{<}^{H}_{O} \longrightarrow R\cdot COOH \longrightarrow \text{Polycarbonsäuren}$$

$$\downarrow$$

$$+\ R\cdot CH_3 \quad R\cdot CH_2\cdot R\cdot CH_3 \text{ (o und p).}$$

Mesitylen ergab unter analogen Bedingungen 13,6% der Theorie Pentamethyldiphenylmethan, 0,7% Dihydrotetramethylanthracen (?), Spuren s-Dimethylbenzaldehyd und gröfsere Mengen höherer KW-stoffe. Die Trennung der Oxydationsprodukte geschah durch fraktionierte Destillation.

Die aus Toluol erhaltene KW-stofffraktion vom F. 277—295° ergab bei der Behandlung mit Chromylchlorid p-Tolylphenylketon, ein mit Bleioxyd Anthrachinon lieferndes Öl — also wohl o-Tolylphenylketon und Anthracen. Die Oxydation mit Permanganat ergab Benzoësäure, Terephtalsäure, o-Phtalsäure, p- und o-Benzoylbenzoësäure. Die Ggw. von o- u. p-Tolylphenylmethan dürfte damit bewiesen sein. — Eigentümlicherweise liefsen sich nicht einmal Spuren von Dibenzyl- u. Diphenyl-KW-stoffen nachweisen, die dem Vf., seinen früheren Unterss. zufolge, nicht hätten entgehen können (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1050; C. **99**. I. 1194). Aus Mesitylen erhielt Vf. das Pentamethyldiphenylmethan krystallisiert zugleich neben einem *Kohlenwasserstoff vom F. 132—133°*, Kp_{763}. 350°. Blätter oder Prismen, in A., Ä. und Eg. bedeutend schwerer l. als Pentamethyldiphenylmethan. Wahrscheinlich liegt hier das *1,3,5,7-Tetramethyldihydroanthracen*, $C_{18}H_{20}$, vor. Seine Analyse u. seine Oxydations-

prodd. ermöglichten keine sichere Entscheidung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33.** 464 bis 471. 26/2. [1/2.] Chem. Univ.-Inst. Rostock.) RUFF.

J. Bougault, *Über einige Verbindungen des Jodantipyrins mit Quecksilbersalzen.* Bei der früher (S. 507) mitgeteilten Unters. erhielt Vf. folgende Verbb. des Antipyrins mit Hg-Salzen. *Jodantipyrinquecksilberchlorid*, $C_{11}H_{11}JN_2O \cdot HgCl_2$, farblose Krystalle, F. 168—169°, fast unl. in k. W., wl. in sd. W. und k. A., unl. in Ä. — *Jodantipyrinquecksilberjodid*, $(C_{11}H_{11}JN_2O)_2HgJ_2$, entsteht bei der Einw. von J auf Antipyrin in Ggw. von $HgCl_2$, gelbe Krystalle, swl. in k. A., unl. in k. W., ist wahrscheinlich keine molekulare Verb., sondern enthält die Elemente des $HgCl_2$ in besonderer Bindung. — *Jodantipyrinquecksilberchloridquecksilberjodiddichlorhydrat*, $(C_{11}H_{11}N_2JO)_4 \cdot HgCl_2 \cdot HgJ_2 \cdot 2HCl$ (vgl. l. c.), weiße Krystalle, F. 140° unter Zers., wl. in k. A., l. in sd. A. unter partieller Zers., durch W. leicht zers., unl. in Ä. Die Formel dieser Verb. wurde durch synthetische Darst. derselben (Mischen der Lsgg. von Jodantipyrin, Quecksilberchlorid und -jodid und HCl in den der Formel entsprechenden Mengenverhältnissen, bestätigt. — *Jodantipyrinquecksilberjodidchlorhydrat*, $(C_{11}H_{11}N_2JO)_2 \cdot HgJ_2 \cdot HCl$, gelbe Krystalle, F. 130° unter Zers. Die Formel dieser Verb. wurde ebenfalls durch synthetische Darst. aus den Komponenten bestätigt. (J. Pharm. Chim. [6] **11.** 165—69. 15/2. [7/1.].) HESSE.

Edoardo Coen, *Bis-Phenyläthylentetrahydropyroncarbonsäure und ihre Derivate.* Im Anschluß an die Unterss. von PETRENKO-KRITSCHENKO in Gemeinschaft mit STANISCHEWSKY und PLOTNIKOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 994; **30.** 2801; **31.** 1508; C. **96.** I. 1094; **98.** I. 42; II. 278) hat Vf. die Einw. von Zimmtaldehyd auf Acetondicarbonsäure studiert. Dieselbe verlief, entsprechend dem Schema:

$COOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH + 2C_6H_5CH \cdot CH : CH \cdot CHO = H_2O + CO_2 +$

```
            COOH·CH·CO·CH₂
                  |       |                          (I.)
C₆H₅·CH:CH·CH—O—CH·CH:CH·C₆H₅
```

unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O u. 1 Mol. CO_2, und führte zur *Bis-Phenyläthylentetrahydropyroncarbonsäure* (I.), von der Vf. noch ein Monobromderivat und einen Äthylester beschreibt. Durch Einw. von alkoh. NH_3 auf diese S. erhielt Vf. drei (stereo-(?) isomere Körper eines *Alkaloids* der Zus. $C_{44}H_{41}O_7N$ (III.), dessen B. Vf. durch das Zusammentreten von 2 Mol. des in erster Phase entstehenden Körpers II. unter Austritt von 1 Mol. W. und 1 Mol. NH_3 erklärt:

```
           C₆H₅·CH:CH·CH—O—CH·CH:CH·C₆H₅
                       |       |
(II.)  2          COOH·CH—C—CH₂                          =
                          /  \
                        NH₂   OH

       C₆H₅·CH:CH·CH—O—CH·CH:CH·C₆H₅
                   |       |
             COOH—CH—C—CH₂
                      /  \
(III.)               O    NH                          + NH₃ + H₂O
                      \  /
             COOH—CH—C—CH₂
                   |       |
       C₆H₅·CH:CH·CH—O—CH·CH:CH·C₆H₅
```

Experimenteller Teil. *Bis-Phenyläthylentetrahydropyroncarbonsäure*, $C_{22}H_{20}O_4$ (I.). B. Zu einer Lsg. von 12,8 g Acetondicarbonsäure (1 Mol.) in 35 ccm Eg. fügt man 22 g Zimmtaldehyd (2 Mol.) und läßt durch die gut abgekühlte Lsg. Blase für Blase einen trockenen HCl-Gasstrom streichen. Durch Umkrystallisieren aus Bzn., resp. durch Fällen der Bzn.-Lsg. mittels PAe. erhält man die S. in Form eines gelben Pulvers, F. 210—211°, l. in A., Ä.; unl. in W. und in Lg. — *Monobrom-*

derivat der Säure, $C_{22}H_{19}BrO_4$. B. Man läfst durch die essigsaure Lsg. von 3 g S. die Dämpfe von 3 g Brom streichen u. fällt mit W. Aus A. gelbes Pulver, F. über 280°, l. in Bzn. und Ä., wl. in A., unl. in W. — *Bis-Phenyläthylentetrahydropyroncarbonsäureäthylester*. B. Beim Durchleiten eines trockenen HCl-Gasstromes durch eine Lsg. von 5 g der betreffenden S. in 500 ccm absoluten A. Der nicht ganz rein erhaltene Ester, gelbe M., schm. bei 233°. — *Körper*, $C_{44}H_{41}O_7N$. B. Beim 6-stünd. Erhitzen von 5 g ungereinigter S. mit 50 ccm alkoh. NH_3 im Einschmelzrohre auf 120—130° erhält man *drei Isomere* obiger Zus., von denen *a*, gelbe M., F. 244—245°, durch Ausziehen mit A., *b*, F. über 280°, unl. in A., durch Lösen in Essigester und Fällen der Lsg. mittels A. gewonnen wurde, während *c* als unl. Rückstand zurückblieb. Das Platinsalz dieser Körper, krystallinische M., unl. in A., entsprach, aus *a* bereitet, der Zus. $(C_{44}H_{41}O_7N)_2H_2PtCl_6$. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 1—8. 27/2. [8/10. 1899.] Chem. Univ.-Inst. Rom.) ROTH.

Walther Hausmann, *Über die Verteilung des Stickstoffs im Eiweifsmolekül. II. Mitteilung.* In Fortführung früherer Verss. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 95; C. **99**. I. 989) hat Vf. die Verteilung des Stickstoffes in weiteren Eiweifssubstanzen bestimmt. Wie folgende Tabelle zeigt, geben die Bestimmungen bei den verschiedenen Eiweifskörpern sehr abweichende Werte. Namentlich scheinen die pflanzlichen Eiweifskörper sehr reich an Basen-N zu sein.

	Amid-N Prozente	Diamino-N Prozente	Mono-amino-N Prozente
Caseïn	13,37	11,71	75,98
Krystall. Eieralbumin	8,53	21,33	67,80
Krystall. Oxyhämoglobin	6,18	23,51	63,26
Serumglobulin (Pferd)	8,90	24,95	68,28
Protalbumose aus Fibrin	7,14	25,42	68,17
Globin (Pferd)	4,62	29,39	67,08
Eiweifskörper d. Coniferensamen	10,3	32,8	56,90
Leim	1,61	35,83	62,56
Krystall. Edestin	10,25	38,15	54,99
Heteroalbumose d. Fibrins	6,45	38,93	57,40

(Ztschr. physiol. Ch. **29**. 136—45. 22/2. [5/1.] Strafsburg. Physiol.-chem. Institut.) SIEGFRIED.

G. Minunni u. **G. Ortoleva**, *Untersuchungen über die Chlorderivate der sauerstoffhaltigen Alkaloide. I. Einwirkung von Chlor auf das Strychnin in Eisessiglösung.* Der durch die Arbeiten von ZINCKE und Schülern aufgeklärte Mechanismus der B. und Spaltung sogen. Ketochloride aus phenolartigen Körpern dürfte nach Ansicht der Vff. mit Vorteil benutzt werden, um die bisher unbekannte Konstitution gewisser Körper, insbesondere sauerstoffhaltiger Alkaloide, zu erforschen. Vff. berichten zunächst über ihre schon seit längerer Zeit von diesem Gesichtspunkt aus unternommenen Unterss. betreffend die Einw. von Chlor auf Strychnin in Eg.-Lsg. Dabei erhielten Vff. das bisher unbekannte *Tetrachlorstrychnin*, $C_{21}H_{18}N_2Cl_4O_2 + H_2O$, weifse, prismatische Krystalle, neben geringeren Mengen eines leichter l. *Hexachlorderivates*, $C_{21}H_{16}N_2Cl_6O_2$, weifses Pulver. Im Gegensatz zu Strychnin reagierte das Tetrachlorstrychnin mit 1 Mol. Hydroxylamin unter B. eines *Oxims*, $C_{21}H_{18}N_2Cl_4O:(NOH) + 2H_2O$, weifser Nd., der nur schwer sein Krystallw. verliert und über 160° sich zersetzt. Sein zunächst entstehendes Chlorhydrat entspricht der Zus. $C_{21}H_{18}N_2Cl_4O(NOH)\cdot HCl + 2^1/_2H_2O$ und ist fast unl. in W., A., HCl, konz. Essigsäure und

Essigäther. — Das verschiedene Verhalten von Strychnin u. seinem Tetrachlorderivat gegen Hydroxylamin führt die Vff. dazu, in dem Alkaloid einen aromatischen Kern mit der Phenolgruppe —C(OH)=CH— anzunehmen, die bei der Einw. von Chlor sich in die für die Ketochloride charakteristische Gruppe —CO—CCl_2— umwandelt. Zum Schlufs suchen Vff. die von anderen Autoren gegen die Annahme eines Hydroxyls im Strychninmolekül vorgebrachten Gründe zu widerlegen und behalten sich vor, die Existenz einer Phenolgruppe in Strychnin durch weitere Thatsachen zu beweisen. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 39—54. 27/2. [Sept. 1899.] Palermo.) Roth.

Physiologische Chemie.

Emile Bourquelot u. **H. Hérissey**, *Über die Individualität der Seminase, des löslichen Fermentes, welches von den Samen der Leguminosen mit Horneiweifs während der Keimung ausgeschieden wird.* Vff. haben untersucht, ob die Samen mit Horneiweifs (vergl. S. 557) allein die Eigenschaft besitzen, ein l. Ferment, welches Kohlehydrate hydrolysiert, auszuscheiden, oder ob sich diese Eigenschaft auch bei den Samen mit Stärkeeiweifs wiederfindet. Sie liefsen eine Maceration gekeimter Gerste oder auch Diastaselsg. auf das Horneiweifs des Johannisbrotsamens einwirken. In beiden Fällen wurde das Horneiweifs langsam verflüssigt u. partiell verzuckert. Die sich daran schliefsende Unters. darüber, ob die Diastase mit dem von den Samen mit Horneiweifs ausgeschiedenen Ferment identisch ist oder nicht, wurde durch die Verss. der Vff. dahin entschieden, dafs die gekeimten Samen von Foenum graecum und Luzerne neben geringen Mengen Diastase noch ein von dieser verschiedenes Ferment enthalten, für welches die Vff. den Namen *Seminase* vorschlagen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 340—42. [5/2.*].) Hesse.

Mazé, *Untersuchungen über die Verdauung der Reservestoffe der Samenkörner bei der Keimung und ihre Assimilation durch die Pflänzchen.* Vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1608; C. **99**. II. 343) hatte Vf. festgestellt, dafs der A. in stärkemehlhaltigen Samenkörnern als n. physiologisches Prod. auftrete, u. dafs dieses Auftreten als eine notwendige Periode der Verdauung der Kohlehydrate zu betrachten sei. Es würde sich hieraus folgern lassen, dafs das Gewicht des entstandenen Pflänzchens zu Beginn der Keimung des stärkemehlhaltigen Samenkornes etwa die Hälfte des Verlustes repräsentieren mufs, den dieses durch die Kotyledonen erleidet. Das Verhältnis wird sich in dem Mafse, wie die Keimung fortschreitet, verringern. Das Experiment bestätigte diese Schlufsfolgerungen.

Die Samenkörner mit ölhaltigen oder gemischten Reservestoffen, z. B. Arachis-, Mais- und Lupinensamen, geben völlig andere Werte. Diese Abweichungen werden nicht durch die Thätigkeit der Assimilation, sondern durch die der Digestion hervorgerufen. Die ölhaltigen Samen sind im stande, eine CH_2-Gruppe in eine CHOH-Gruppe durch Bindung von O umzuwandeln. Diese Umwandlung scheint ebenso allgemein zu sein, wie der Zerfall der Stärke durch Hydratation. Man wird fragen müssen, ob diese Umwandlung nicht durch eine oxydierende Diastase verursacht wird und infolge dessen auch in vitro herbeigeführt werden kann. Zu den in dieser Richtung angestellten Verss. wählte Vf. die Ricinussamen. Er verrieb diese möglichst fein mit weifsem Sand so, dafs eine lockere, von der Luft leicht durchdringliche M. entstand, breitete diese in dünner Schicht auf einem Wasserbade von 53° aus und bestimmte die Menge des nach Ablauf einer gewissen Zeit entstandenen Zuckers. Die Temperatur von 60° ist weniger günstig für die Wirkung der Diastase, als die von 53°. H_2SO_4 und NaOH, in geringen Mengen zugesetzt, vermindern die Aktivität der Diastase nur wenig. Die Menge der letzteren in den Samenkörnern

schwankt zwischen dem dritten und sechsten Tage der Keimung nur unbedeutend. Das Maximum des durch die Wirkung der Diastase gebildeten Zuckers beträgt 3,52 % vom Gewicht der Samenkörner, etwa 7 % vom Gewicht des in diesen enthaltenen Öles, vorausgesetzt, daſs der Zucker ausschlieſslich aus der Fettsubstanz stammt. — Es bleibt noch zu untersuchen, ob diese Diastase eine spezifische ist, d. h. ob sie unfähig ist, auch die von anderen Pflanzen ausgeschiedenen Öle umzuwandeln. (C. r. de l'Acad. des sciences **130**. 424—27. [12/2.*].) DÜSTERBEHN.

W. Braeutigam, *Der Nachweis und die Bildung von Vanillin in den Kartoffelschalen.* Vf. vermochte durch diesbezügliche Verss. nachzuweisen, daſs in frischen Kartoffelschalen *Vanillin* nicht präexistiert, sondern in diesen erst durch den gleichzeitigen Einfluſs der Wärme und des Luftsauerstoffes entsteht, und daſs ferner ein bakteriologischer Vorgang bei der B. des Vanillins ausgeschlossen ist. Die Menge des Vanillins wird einerseits von einem günstigen Zusammenwirken der Wärme und des Luftsauerstoffes, andererseits von der Kartoffelsorte abhängig sein. — Im Anschluſs hieran erwähnt Vf., daſs eine in den Sommermonaten gesammelte, frische Lindenrinde nachweisbare Mengen von Vanillin enthielt, während die demselben Baum in den Wintermonaten entnommene Rinde gänzlich frei von Vanillin war. (Pharm. Ztg. **45**. 164. 28/2.) DÜSTERBEHN.

Eugène Charabot, *Untersuchungen über das Entstehen von Verbindungen der Mentholreihe in den Pflanzen.* Aus der Bestimmung des Gehaltes von Pfefferminzölen, welche im verschiedenen Reifezustande der Pflanzen destilliert worden waren, an Menthol, Menthon und Estern des Menthols ergeben sich folgende Resultate: Im Anfang der Vegetation der Pfefferminze ist das aus der Pflanze gewonnene Öl reich an *Menthol*, eine kleine Menge desselben ist esterifiziert, Menthon ist nur in geringer Menge vorhanden. Im Verlauf der Entw. der grünen Teile der Pflanzen wird die Menge des esterifizierten Alkohols gröſser, wie bei den früheren Unterss. (S. 260. 506) beobachtet worden war. Diese Zunahme des Estergehaltes findet nur in den Blättern statt. Beim Wandern des Öles in die Blüten wird es wieder ärmer an Estern. Indessen ist schlieſslich der Estergehalt des Öles aus der gesamten Pflanze infolge der beträchtlichen Entw. der grünen Pflanzenteile gröſser, als am Anfang der Entw. — Der im Anfang der Entw. der Pflanzen geringe Gehalt an *Menthon* wird mit der Entw. beständig gröſser, während der Mentholgehalt kleiner wird. Die B. der Ester des Menthols findet also in den grünen Blättern, die B. des Menthons besonders in den Blüten statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 518—19. [19/2.*].) HESSE.

Albert Hesse, *Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe.* Zu dem Aufsatze von E. ERDMANN (S. 674) bemerkt Vf., daſs der Beweis für die Ggw. von Pyrrolverbb. im Pomeranzenöl noch nicht erbracht ist. Er bestreitet E. ERDMANN das Recht, sich als den ersten Entdecker vom Vorkommen des Anthranilsäuremethylesters im Jasminöl zu bezeichnen, da von ihm bisher keine Publikation hierüber erfolgt sei. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 240. 6/3. [Februar.] Leipzig.) WOY.

William Küster, *Spaltungsprodukte des Hämatins. II. Mitteilung. Über die Hämatine verschiedener Darstellungs- und Blutarten.* Vf. hat gezeigt (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 1 u. 34; C. **99**. II. 558—59), daſs bei der Oxydation des Hämatins in eisessigsaurer Lsg. durch Chromate als charakteristische Spaltungsprodd. die zweibasische Hämatinsäure $C_8H_9NO_4$ und das Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure $C_8H_8O_5$ entstehen. Letzteres entsteht erst sekundär. Als primäres Spaltungsprod. entsteht stets aus dem Hämatin, gleichviel welcher Herkunft, zunächst die zweibasische Hämatinsäure. Bei der Oxydation wird Ammoniak abgespalten, und zwar zum Teil schon, ohne daſs Teile von $C_8H_9NO_4$ in $C_8H_8O_5$ übergehen. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 185—92. 22/2. [18/1.] Tübingen. Physiol.-chem. Inst.) SIEGFRIED.

Otto v. Fürth, *Zur Kenntnis der brenzkatechinähnlichen Substanz der Nebennieren. III. Mitteilung.* ABEL (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 318; C. **99**. II. 882) hat behauptet, dafs die wirksame Substanz der Nebennieren eine alkaloidartige, bei der Kalischmelze Skatol liefernde Substanz von der Zus. $C_{17}H_{15}NO_4$, die er Epinephrin nennt, sei, und dafs die vom Vf. als wirksames Prinzip angesehene Substanz, ein hydriertes Dioxypyridin von der Zus. $C_6H_7NO_2$ oder $C_6H_9NO_2$ (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 15; C. **98**. II. 1182), nur ein unreines Epinephrin sei. Vf. zeigt hiergegen, dafs seine, die brenzkatechinähnliche Substanz, welche er *Suprarenin* nennt, weder Skatol, noch Indol liefert und nicht durch die Alkaloidreagenzien gefällt wird. — ABEL hat angegeben, dafs die Epinephrinpräparate nur solange physiologisch wirksam sind, als sie mit Jodwasser und Ammoniak eine Rosafärbung geben. Diese Rk. giebt aber das Suprarenin. Die blutdrucksteigernde Wirkung besitzt das Epinephrin thatsächlich nur solange, als es mit Suprarenin verunreinigt ist.

Zur annähernden quantitativen Bestimmung des Suprarenins dient folgendes Verf., das auf der Voraussetzung basiert, dafs die Eisenverb. des Suprarenins eine annähernd gleiche färbende Kraft besitzt, wie jene des Brenzkatechins. Die zerkleinerten Nebennieren werden unter Zusatz von Zinkstaub mit etwa 20 ccm einer 1%igen Zinksulfatlsg. ausgekocht. Der abfiltrierte Rückstand wird noch zweimal mit W. ausgekocht, die vereinigten Filtrate werden auf das Volum von 100 ccm gebracht und hiervon 20 ccm mit 1 ccm einer alkal. Seignettesalzlsg. (180 g Natriumcarbonat und 240 g Seignettesalz im Liter enthaltend) und mit 0,3 ccm einer 5%igen Eisenchloridlsg. versetzt. Die Lsg. wird kolorimetrisch, mit HOPPE-SEYLER's Doppelpipette, mit einer 0,1%igen Brenzkatechinlsg. verglichen, von der je 20 ccm 1 ccm der Seignettesalzlsg. und 0,5 ccm der Eisenchloridlsg. enthalten. Es wurden so in Rindernebennieren bei einem Gewichte von 12—25 g 0,10—0,17% Suprarenin gefunden.

Im allgemeinen nimmt man an, dafs die Nebennierensubstanz nur bei intravenöser, nicht aber bei subkutaner Injektion blutdrucksteigernd wirkt. Vf. zeigt, dafs bei Anwendung gröfserer Dosen diese Wirkung auch bei subkutaner Injektion erzielt wird. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 105—23. 22/2. [23/12 1899.] Strafsburg. Physiol.-chem. Institut.) SIEGFRIED.

Fr. N. Schulz, *Kommt in der Sepia-Schulpe Cellulose vor?* Nach AMBRONN (Mitt. aus d. zool. Station zu Neapel **9**. 475) kommt in den sog. Sepiaknochen neben Chitin eine Cellulose vor. Hingegen haben KRAWKOW (Z. Biolog. **11**. 177) und ZANDER (PFLÜGER's Arch. **66**. 545; C. **97**. I. 1237) die Cellulose in den Sepiaknochen nicht nachweisen können. Vf. findet, dafs, wie AMBRONN angegeben, das durch Kupferoxydammoniak erhaltene Extrakt mit Salzsäure eine Fällung giebt, dafs diese jedoch aus Eiweifs und nicht aus Cellulose besteht. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 124—28. 22/2. [1/1.] Jena. Chem. Abt. des physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Arthur Keller, *Organische Phosphorverbindungen im Säuglingsharn, ihr Ursprung und ihre Bedeutung für den Stoffwechsel.* Die absol. Menge des im Harne ausgeschiedenen organischen Phosphors schwankt bei verschiedenen Säuglingen erheblich, von 0,00218—0,0167 g P_2O_5. Im Verhältnis zum Körpergewichte scheiden die Säuglinge mehr organischen Phosphor aus, als nach OERTEL (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 123; C. **98**. II. 1214) die Erwachsenen. Von 100 Teilen Gesamtphosphors findet Vf. bei Säuglingen 0,51—9,9% organischen Phosphors, nach OERTEL kommen beim Erwachsenen 1,6—4,8 Teile organischen Phosphors auf 100 Teile Gesamtphosphors. Bei den Säuglingen geht die Menge des ausgeschiedenen organischen Phosphors nicht parallel dem Stickstoffumsatz. Die organischen Phosphorverbb. scheinen nicht aus der Nahrung, sondern aus zers. Körperbestandteilen zu stammen, wenigstens ver-

schwanden sie nicht bei vollständigem Hunger. Ferner ist die Menge des organischen Harnphosphors nicht von der Menge des organischen Nahrungsphosphors abhängig. (Ztschr. physiol. Ch. **29.** 146—84. 22/2. [9/1.] Breslau. Univ.-Kinderklinik.) SIEGFRIED.

Adolf Jolles, *Über die Einwirkung von Jodlösungen und alkalischer Permanganatlösung auf Harnsäure.* KREIDL (Monatshefte für Chemie **14.** 109; C. **94.** I. 115) hat festgestellt, daſs bei kürzerer Einw. der Jodlsg. auf Harns. mehr Jod freigemacht wird, als bei längerer Einw. Dies beruht darauf, daſs das Jodkalium der Jodlsg. durch die Harnsäure unter Jodabscheidung zersetzt wird. Deshalb ist die Methode nicht zur Bestimmung der Harnsäure im Harne geeignet. Auch die HÜBL'sche Jodlsg. kann nicht zur Titration der Harnsäure verwendet werden, weil selbst nach 48stündiger Einw. die Veränderung der Harnsäure noch nicht beendigt ist. Ebenso ist die Oxydation der Harnsäure durch Permanganat in alkal. Lsg. nicht zur Bestimmung zu verwerten, da der Permanganatverbrauch abhängig ist von der Menge der zugefügten Permanganatlsg., von der Kochdauer und der Ggw. von Salzen. (Ztschr. physiol. Ch. **29.** 193—204. 22/2. [19/1.] Wien. Chem. mkr. Lab. von MAX und ADOLF JOLLES.) SIEGFRIED.

Paul Müller, *Über die Reduktion des Cholesterins zu Koprosterin im menschlichen Darmkanal.* BONDZYNSKI und HUMNICKI (Ztschr. physiol. Ch. **22.** 396; C. **97.** I. 180) haben gezeigt, daſs in den menschlichen Fäces nicht Cholesterin, sondern Koprosterin, ein Reduktionsprod. des Cholesterins, vorkommt. Sie nehmen an, daſs dieses durch Reduktion infolge der Darmfäulnis aus dem Cholesterin entstanden ist. Vff. haben nun den Milchkot von Erwachsenen und Säuglingen auf das Vorkommen von Cholesterin geprüft und stets unverändertes Cholesterin gefunden. Da bei reiner Milchdiät die Darmfäulnis fast gänzlich aufgehoben ist, sprechen diese Verss. für die Entstehung des Koprosterins aus Cholesterin durch Darmfäulnis. (Zeitschr. physiol. Ch. **29.** 129—35. 22/2. [2/1.] Graz, Hyg. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. E. Calm u. **J. G. Shinert**, *Die Bakteriologie der Milch und ihre Beziehung zum Pasteurisieren und Sterilisieren.* Vff. beschäftigen sich mit den in der Milch regelmäſsig angetroffenen saprophytischen Bakterien und den Infektionskeimen, mit denen die Milch gelegentlich infiziert werden kann. Die ersteren teilen sie ein in 5 Gruppen: Milchsäure-, Buttersäurefermente, die Erreger der fadenziehenden und schleimigen Milch, peptonisierende Bakterien und Pigmentbakterien. Viele dieser Mikroben, besonders aus der Gruppe der peptonisierenden, bilden Sporen, die selbst einer 2—6 Stdn. lang andauernder Einw. strömenden Dampfes von 100° widerstehen. Die peptonisierenden Bacillen sind auch diejenigen, welche Prodd. toxischer Natur erzeugen (FLÜGGE, LÜBBERT); sie sind identisch mit den Keimen, welche in den Stühlen der an Cholera nostras erkrankten Kinder gefunden wurden, so daſs man die Kindersterblichkeit im Sommer auf sie zurückführen muſs.

Das Pasteurisieren und Sterilisieren verursacht ein absolut falsches Gefühl von Sicherheit, denn das erstere ist nicht im stande, die Sporen von einigen peptonisierenden u. anderen, namentlich sporenbildenden Bakterien zu vernichten; es ist absolut unfähig, den in der Milch häufig vorkommenden Tuberkelbacillus zu töten, und vermindert den Nährwert der Milch um ca. 40 %. — Selbst das Sterilisieren übt keinen gröſseren Effekt auf die Sporen der peptonisierenden Bakterien aus als das Pasteurisieren und bewirkt zudem eine Abnahme des Nährwertes um 50 %; sterilisierte Milch führt mitunter zur Stuhlverstopfung. Das Sterilisieren zerstört infolge chemischer und physikalischer Einwirkung auf die Milch die amylolytischen Enzyme, verändert

das Casein so, dafs es nicht in derselben Weise koaguliert, wie das Caseïn der frischen Milch, verändert die Proteïde, welche dadurch schwer resorbierbar werden, und zers. schliefslich die Laktose zu Milchsäure und Karamel, wodurch der Geschmack und Geruch der Milch unvorteilhaft beeinflufst wird. (Chicago 1899. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Oskar Loew, *Sind Bakterien die Ursache der Tabakfermentation?* Der geringe Wassergehalt fermentierender Blätter brachte den Vf. zu der Vermutung, dafs die Bedingungen für eine gedeihliche Entw. von Bakterien überhaupt hier nicht vorhanden sind. Die Blattoberfläche zeigte keinen Bakterienbelag, ebensowenig fanden sich Kolonien in den zerdrückten Blättern. Auf gewisse Mikroben, wie Fäulnisbakterien, übte das fermentierte Blatt sogar eine auffallend ungünstige Wirkung aus; es ist deshalb auch kein Entwickelungssubstrat für Fäulnisbakterien. Der in gut fermentiertem Tabak wohl stets vorhandene Ammoniakgehalt darf deshalb nicht auf einen Fäulnisvorgang zurückgeführt werden. Während verd. Tabaksextrakt ein günstiger Nährboden für viele Bakterien ist, ist dies bei steigender Konzentration nicht mehr der Fall. Es ist daher ein Irrtum, zu glauben, dafs das spezifische Tabakaroma ein Bakterienprod. ist, denn dieses bildet sich auch unter Bedingungen, unter welchen gar keine Bakterien gedeihen können. Die Oxydationsvorgänge beim „Trocknen" und „Fermentieren" des Tabaks schreibt Vf. den in den Blättern vorhandenen Oxydasen zu, welche auf das Nikotin einwirken. Dafs das feine Aroma des Havanatabaks nicht überall auftritt, wo oxydierende Enzyme auf Nikotin wirken und dasselbe partiell oxydieren, liegt wohl daran, dafs in trüber, regnerischer Saison im Tabak unangenehme Nebenprodd. erzeugt werden, welche das Aroma verdecken. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 6. 108—12. 20/2. [2/12. 1899.] Washington.) PROSKAUER.

Ed. v. Freudenreich und **Orla Jensen**, *Die Bedeutung der Milchsäurefermente für die Bildung von Eiweifszersetzungsprodukten in Emmenthaler Käsen, nebst einigen Bemerkungen über die Reifungsvorgänge.* (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 6. 112—19. — C. **1900**. I. 55. 213. 307.) PROSKAUER.

Milton Earle Mc. Donnell, *Über Milchsäurebakterien.* Die Milchsäurebakterien wachsen ebensogut in festen wie flüssigen Nährsubstraten und sind dazu keine besonderen Salze oder Formen von N nötig. Derselbe Organismus kann bei verschiedenen Temperaturen einen verschiedenen Grad der Säuerung bewirken. Um die für den Molkereibetrieb in Betracht kommenden Reinkulturen von Milchsäurebakterien zu prüfen, sollte man diese Unterss. möglichst bei der Wachstumsoptimumtemperatur des betreffenden Organismus ausführen. Ein für die Rahmreifung bestimmter Mikroorganismus soll eine Optimumtemperatur haben, welche den Verhältnissen, unter denen die Kultur zur Verwendung gelangen soll, entspricht. Das Temperaturoptimum für Bact. lactis acidi aromat. liegt bei 27—35° C., für Bact. lact. acid. maltigenum bei ca. 32°, für B. lact. acid. pur. bei 30—35°, für B. lact. acid. acerbum bei 30—36° und Staphyl. lactis acidi bei etwa 40°. (Diss. Kiel 1899; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 6. 120—21. Referent E. ROTH, Halle.) PROSKAUER.

W. Zopf, *Oxalsäurebildung durch Bakterien.* Die Fähigkeit, C-haltige organische Verbb. zu Oxalsäure zu oxydieren, ist sowohl bei einer grofsen Reihe chlorophyllhaltiger Gewächse, als auch bei zahlreichen chlorophyllfreien Pflanzen, speziell Pilzen, zu finden. Es ist daher zu vermuten, dafs auch Bakterien mit ausgesprochenem O-Bedürfnis, also obligate Aërobe, Oxalsäure bilden können. Eine solche Fähigkeit kommt in der That den Essigbakterien zu, die Vf. daraufhin geprüft hatte, wie B. aceti Hansen, acetigenum Henneberg, acetosum Henneberg, ascendens Henneberg; Kützingianum Hansen, Pasteurianum Hansen, Xylinum Brown. Der Nachweis der

Oxalsäure gelingt, wenn die Bakterienkolonieen in unmittelbarster Berührung mit der Luft entstehen, also auf festem Nährboden. Hierzu diente eine 10%ige Nährgelatine mit 2—3% Traubenzucker und 1% Pepton. Um die Kolonieen herum beobachtet man Krystalle von Calciumoxalat. Die Oxalsäure bildet sich aus dem Zucker. (Unterzeichneter Referent hat bei Züchtung von Tuberkelbacillen auf kohlehydrathaltigen, eiweifsfreien Nährboden ebenfalls die Beobachtung gemacht, dafs sich hierbei vorübergehend, vielleicht als intermediäres Prod., Oxalsäure bilden kann.) (Ber. Dtsch. botan. Ges. **18.** 32—34. 1/3. [11/1.] Bot. Inst. Akad. Münster.) Proskauer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Causse, *Über das verdorbene Brunnenwasser der Stadtteile la Guillotière und les Brotteaux in Lyon.* In Brunnenwasser, welches mehrfach Typhus mit teilweise tödlichem Ausgang hervorgerufen hatte, konnte Vf. *Cystin* nachweisen. W., welches Cystin enthält, giebt mit dem Chlormerkurat des p-diazosulfonsauren Na eine orangegelbe Färbung, deren Intensität dem Gehalt an Cystin proportional ist. Die Färbung wird bei Einw. von SO_2 schwächer. 25 l eines solchen W., welches mit dem Chlormerkurat des p-diazosulfonsauren Na eine starke Färbung gab, wurden mit 400 ccm gesättigten Barytwassers, welche 5 g $BaCl_2$ enthielten, versetzt. Der manchmal erst nach 48 Stdn. sich absetzende Nd. wurde nach dem Waschen mit reiner 1%ig. Kalilsg. unter Einleiten eines H-Stromes 2 Stdn. erhitzt und der beim Filtrieren des Reaktionsprod. erhaltene Rückstand nochmals mit KOH behandelt. Die Filtrate wurden vereinigt. Dieselben sind eine alkal. Lsg. von *Eisencystinat*, $C_3H_5NO_2SFe$. Beim Eindampfen von 25—30 ccm dieser Lsg., Aufnahmen des Verdampfungsrückstandes in W. und Neutralisieren mit Essigsäure scheidet sich das *Cystin* in regelmäfsigen, hexagonalen Tafeln aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130.** 579—81. [26/2.*].) Hesse.

Balland, *Über die Zusammensetzung und den Nährwert der Säugetiere, Vögel und Reptilien.* Das Fleisch des Esels, Pferdes, Maulesels, Ochsen, der Ziege, des Kaninchens, Hammels und des Schweines zeigt nach der Entfernung des Fettes folgende Zus.: 70—78% W., 0,5—1,25% Mineralsubstanzen, 1,40—11,3% Fett u. 3 bis 3,5% Stickstoff. Herz, Leber, Lunge u. Niere haben dieselbe Zus., wie das magere Fleisch. Der Fettgehalt derselben ist $< 5\%$, der Aschengehalt 1—1,7%. In den Lungen befinden sich Spuren von *Mangan*. Das Blut des Ochsen, Kalbes, Hammels und Schweines enthält 83% W., weniger als 0,5% Aschen, Spuren Fett und so viel N, wie das magere Fleisch. Das gebratene Fleisch enthält im trockenen Zustande fast dieselben Mengen N, Fett und Salz, wie das rohe Fleisch im Trockenzustand. Nach dem Braten sinkt aber der Wassergehalt bis auf 64 und sogar 42%

	Wasser	Stickstoff-verbb.	Fett	Aschen	Extraktivstoffe und Verlust
Rohes Rindfleisch vor dem Kochen:					
Im normalen Zustande . . .	74,50	21,67	1,37	1,07	1,39
Im trockenen Zustande . . .	0,00	84,98	5,36	4,20	5,46
Rindfleisch nach dem Kochen:					
Im normalen Zustande . . .	56,90	35,28	2,09	0,90	4,83
Im trockenen Zustande . . .	0,00	81,86	4,84	2,10	11,20

herab. Daher sind bei gleichem Gewicht gebratene oder geröstete Fleischstücke reicher an Nährstoffen, als rohes Fleisch. — Gekochtes Fleisch verliert beim Kochen W., l. N-Verbb., Fett und Salze, welche in die Suppen oder Saucen übergehen. Bei gleichem Gewicht sind gekochte Fleischstücke aber doch nahrhafter, als rohes Fleisch. Dieses ergiebt sich aus vorstehender Tabelle.

Das Fleisch der Vögel enthält dieselben Nährstoffe, wie das Fleisch der Säugetiere. Der Wassergehalt beträgt aber nur 70%. — Hühnereier sind besonders erwähnenswert. Das Weifse des Hühnereies enthält 86% W., 12% Eiweifs, 0,5% Mineralsubstanz. Das Gelbe besteht aus 51% Wasser, 15% N-Verbb., 30% Fett und 1,5% Mineralsubstanzen. Das gesamte Ei hat 25% Nährstoffe und 75% Wasser. 20 Eier haben denselben Nährwert, wie 1 kg Fleisch. Ein Huhn liefert also in einigen Tagen sein eigenes Gewicht an Nahrungsstoffen. — Das Fleisch des Frosches hat ungefähr dieselbe Zus., wie das des Hechtes. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 531—33. [19/2.*].) Hesse.

R. Frühling, *Eier-Kognak.* Am 20/12. 99. hat das Landgericht Halberstadt gegen einen Kaufmann wegen Betruges verhandelt. Derselbe hatte als „Eier-Kognak" eine Fl. geliefert, $D.^{1,75}$ 1,1271, welche in 100 Gewichtsteilen enthielt: 9,20 g A., 0,25 g Asche mit 0,092 g P_2O_5, 0,76 g Fett, 1,51 g stickstoffhaltige Stoffe, 34,02 g stickstofffreie Stoffe, darin 26,40 g Zucker und 54,26 g Wasser. Der Eiekrognak war graugelb, äufserst dickfl., schwerfliefsend, stark parfümiert, von ganz angenehmem, keineswegs verdorbenem Geschmack. Nach Aussage des Fabrikanten waren auf je 30 l dieser Ware genommen 10 l Verschnittkognak, 10 l Sirup, hauptsächlich Kapillärsirup, 2 Schock Eier, 5 l W. und 1 Pfund Stärke. Aus der Analyse berechnet sich aber, dafs statt 4 Eiern, wie angegeben, nur ein und ein halbes Ei auf den Liter kommen. Wegen des geringen Eizusatzes und der Verwendung von Stärkekleister wurde der Kaufmann wegen Betruges zu 300 M Strafe, ev. 30 Tagen Gefängnis verurteilt. (Z. öffent. Ch. **6**. 62—64. 28/2. [4/1.] Lab. von Dr. R. Frühling und Dr. J. Schulz-Braunschweig.) Woy.

Analytische Chemie.

H. Mennicke, *Zum Nachweis von salpetriger Säure in Wasser mit Amidonaphtol-K-säure nach H. Erdmann.* (Vgl. S. 433.) Vf. hat die Rk. nachgeprüft und gefunden: Die Rk. tritt bei Anwesenheit von Nitrit-N stets auf. Die Farbenrk. läfst keine Mifsdeutung zu und tritt unter keinen anderen Verhältnissen, z. B. bei Ggw. von Eisenchlorid, Salpetersäure und anderen Oxydationsmitteln allein, auf. Der Grad der Empfindlichkeit für ein scharfes Auge geht bis 1 : 300 Millionen, auf Natriumnitrit bezogen. Die Rk. ist bei nur Spuren von salpetriger S. am besten bei Tageslicht auszuführen, sie ist empfindlicher als die mit den übrigen gebräuchlichen Reagenzien. Bei der kolorimetrischen quantitativen Bestimmung ist der Farbenton nach 1 Stunde zu vergleichen, der Höhepunkt der bordeauxroten Färbung war bereits nach $^1/_2$ Stunde erreicht. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 235—36. 6/3.) Woy.

A. Villiers und **E. Dumesnil**, *Über die Bestimmung des Ammoniaks und des Stickstoffs.* Vff. empfehlen, bei der Bestimmung des NH_3 u. N beim Auffangen des abdestillierten NH_3 nicht eine titrierte Mineralsäure vorzulegen und die Menge des übergetriebenen NH_3 titrimetrisch zu bestimmen, sondern gewöhnliche verd. HCl in die Absorptionsapparate zu geben und dann die Menge des NH_3 durch Wägen des beim Abdampfen der sauren Lsg. erhaltenen Salmiaks zu ermitteln. Das Abdampfen wird in der Weise bewirkt, dafs die Lsg. zuerst in einer Porzellanschale bis auf 20—25 ccm konzentriert, dann in einen Erlenmeyer-Kolben (Inhalt 100 ccm) gespült

und bei 105° im Trockenschrank abgedampft wird. Nach 24 Stunden sind W. und Überschufs von HCl vollständig verschwunden u. kann die Menge des NH_4Cl durch Wägen ermittelt werden. Bei diesem Verf. mufs natürlich ein Destillationsapp. angewandt werden, bei welchem ein Mitreifsen der NaOH-Lsg. des Kolbens ausgeschlossen ist. Andererseits darf die angewandte NaOH beim Kochen kein NH_3 entwickeln, und mufs die vorgelegte HCl ohne Verdampfungsrückstand flüchtig sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 573—76. [26/2.*].) Hesse.

Alfred Stock, *Über die volumetrische Bestimmung der Borsäure.* Bei Anwendung des von Jones (Am. J. Science. Silliman [4] **7**. 147; C. **99**. I. 903) beschriebene Verf. hat der Vf. keine befriedigende Resultate erzielt. Das von Jones zur Entfernung des CO_2 vorgeschlagene Mittel (Behandeln mit $BaCl_2$) ist ungenügend und unnötig. Die Ggw. des CO_2 wird vermieden, wenn man die Reagenzien durch Kochen von der CO_2 befreit, und wenn man die angesäuerte Borsäurelsg. $^1/_4$ Stde. am Rückflufskühler kocht. In diesem Falle erfolgt der Farbenumschlag sehr schön, und die erhaltenen Resultate sind auch genau, wenn das Vol. der Fl. mehr als 50 ccm beträgt, welches Vol. nach Jones nicht überschritten werden soll. Die vollkommene Abwesenheit der CO_2 verhindert auch den stets störenden Nd. von Bariumcarbonat. — Der Zusatz von Stärke zum Kaliumjodidjodatgemisch ist unnötig, da ein Überschufs von Natriumhyposulfit nicht schädlich ist. Übrigens genügt ein Tropfen einer 20%ig. Hyposulfitlsg., um die gelbe Jodfärbung zum Verschwinden zu bringen. Wenn in der beschriebenen Weise gearbeitet wird, ist das Verf. von Jones absolut vergleichbar mit der Titration einer Mineralsäure mit NaOH.

Über den Einflufs der Ggw. einiger Metalle in der Borsäurelsg. machte Vf. folgende Beobachtungen: Die Alkali- und Erdalkalimetalle verändern die Titration nicht. Bei Ggw. von Eisen- u. Aluminiumsalzen entfärbt man die Lsg. nach Zusatz des Jodgemisches mit einer genügenden Menge Hyposulfit, erhitzt $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade und titriert nach dem Abkühlen der Lsg., ohne auf die Ndd. Rücksicht zu nehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 516—17. [19/2.*].) Hesse.

Theodor Döring, *Über den Nachweis kleiner Mengen von Gold in Erzen.* (Schlufs von S. 516.) Die Asche des üblichen schwedischen Filtrierpapiers, welche zum gröfsten Teil aus Kieselsäure besteht, eignet sich nicht besonders als Unterlagesubstanz des Goldpurpurs, vorzüglich dagegen nach Verss. von Miller eine MgO-reiche Asche. Vf. verwendet daher reinstes, durch HCl und HF ausgezogenes Filtrierpapier, tränkt es durch Eintauchen in eine 0,1% MgO enthaltende Magnesiumnitratlsg. und setzt es zur Fixierung nach dem Trocknen Ammonkarbonatdämpfen aus. Bei Benutzung fixer Jod- oder Bromsalze zur Lsg. des Goldes verascht das Filterpapier schlecht, so dafs auch hierdurch die Extraktion mit einem flüchtigen Lösungsmittel, wie Jodammon, namentlich aber Brom und Ä. angezeigt ist. Der Papierstreifen von 10 cm Länge und 2 cm Breite wird sechsmal in die goldhaltige Lsg. eingetaucht. Bei einem höheren Gehalte dieser Lsg. als 0,007% Gold zeigt die Asche keine eigentliche Purpurfarbe mehr, sondern ist durch das in kompakter Form ausgeschiedene Gold braunrot bis gelb gefärbt. Die Probe ist noch bei 0,000047% Gold in der Fl. empfindlich.

Durch dieses Verf. wird aber Gold nur dann mit Sicherheit nachgewiesen, wenn es sich um einen ganz reinen Goldquarz handelt oder mit Lsgg. reinen Goldes oder Goldlegierungen. Es versagt dagegen, sobald Extrakte von Erzen vorliegen, aus denen geringe Mengen anderer Stoffe, z. B. Eisen, in das Extraktionsmittel übergehen. Bei den Verss., die Lsg. von den Beimengungen zu reinigen, liegt die Gefahr vor, dafs die geringe Goldmenge mit niedergerissen und so dem Nachweis entzogen wird. Namentlich stört Platin sehr, da schon ein Platingehalt von 0,02 mg genügt, um die Asche des Filterpapiers grau zu färben.

Das zweite Verf., sehr geringe Mengen Gold nachzuweisen, gründet sich auf der B. von Zinngoldpurpur. Vf. hat die Arbeitsweise von Ohly wie folgt geändert: 100 g des sehr fein zerriebenen Erzes werden in einer Flasche mit Glasstopfen mit 1—2 ccm eines Gemisches gleicher Voll. Brom und Ä. durchfeuchtet, indem man das Pulver mindestens 2 Stunden lang mit dem Extraktionsmittel unter häufigem Schütteln in Berührung läfst, wobei das Innere der Flasche beständig von rotbraunen Bromdämpfen erfüllt ist. Hierauf giebt man 50 ccm W. zu und digeriert ebenso zwei Stunden, filtriert, dampft das klare Filtrat auf etwa $^1/_5$ des Vol. ein, fügt etwas Bromw. zu, versetzt die Fl. in einer engen Probierröhre mit Zinnchlorürlsg. und beobachtet die eintretenden Farbenerscheinungen. Die Färbung geht vom undurchsichtigen Braunviolett bis zu einem schwachen Rosarot.

Dieses Verf. eignet sich zur Erkennung von Gold in reinen quarzigen Erzen, in unreineren, besonders eisenschüssigen quarzigen Erzen, in pyritischen, sowie antimon- und arsenhaltigen Erzen, welche abzurösten sind, ebenso auch für Erze, welche Sulfide anderer Schwermetalle enthalten und ebenfalls zu rösten sind. Nicht mit Sicherheit anwendbar ist es bei Erzen, die Tellur enthalten, da dieses mit gelöst wird und mit Zinnchlorür eine schwarze Fällung giebt, so dafs die Goldpurpurb. vollkommen verdeckt werden kann. Durch das Verf. kann man noch 0,5 g Gold pro Tonne Erz erkennen, also in einer Verdünnung von 1:2 Millionen. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **59.** 73—76 und 97—99. 16/2. und 2/3. Chem. Lab. der Kgl. sächs. Bergakademie zu Freiberg.) Woy.

G. Denigès, *Neue Farbreaktion des Tyrosins.* 2 ccm reine konz. H_2SO_4 werden mit 3—5 Tropfen einer Lsg. von 5 ccm Acetaldehyd und 10 ccm 90%igem A. sehr vorsichtig unter Schütteln nach jedem Tropfen versetzt, dann einige Stückchen Tyrosin oder einige Tropfen einer Tyrosinlsg. zugegeben und umgerührt. Fast sofort nimmt die Lsg. eine je nach der Menge Tyrosin mehr oder weniger starke Johannisbeerfärbung an. Die Farbe ist noch mit $^1/_{100}$ mg Tyrosin sichtbar. Unter Anwendung von $^1/_{10}$ ccm einer Lsg. von 0,10 g Tyrosin in 1 l W. ist das Tyrosin mittels dieser Rk. noch deutlich nachweisbar. Durch Vergleichen mit einer Tyrosinlsg. von bekanntem Gehalt kann man das Tyrosin quantitativ bestimmen. — Man kann die Methode auch benutzen, um die Ausscheidung des Tyrosins im Harn zu ermitteln. Da das obige Reagens durch Ggw. von Phenolen beeinflufst wird, so kann man eine Lsg. von 1 ccm Formaldehyd in 50 ccm reiner H_2SO_4 zum Nachweis des Tyrosins anwenden. Setzt man ein wenig Tyrosin zu 2—3 ccm dieses Reagens, so entsteht in der Kälte langsam, bei 50—60° sofort eine braungelbe, allmählich einen rötlichen Ton annehmende Färbung, welche beim Kochen mit 1 Vol. Eg. in Grün übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130.** 583—85. [26/2.*].) Hesse.

Verband deutscher Essigfabrikanten, *Nachweis von Essigessenz im verdünnten Zustande u. in Gemischen von Gärungsessig mit Essigessenz.* Ein sicherer Nachweis der aus Holzverkohlungsprodd. dargestellten Essigessenz neben Gärungsessig fehlt bis jetzt. Obiger Verband hat daher einen Preis von 1000 Mark, welche im ganzen oder geteilt vergeben werden, zur Lsg. dieser Frage ausgesetzt:

Es soll ein Verf. gefunden werden, mit Hilfe dessen es gelingt, die im Handel befindliche, für Speisezwecke bestimmte Essigessenz, welche aus dem essigsauren Kalk als Abfallprod. der Holzverkohlung bereitet wird, mit Sicherheit nachzuweisen. Hervorgehoben sei, dafs nicht von roher oder nur wenig gereinigter Essigsäure die Rede ist. Es kommen vielmehr nur die auf dem Genufsmittelmarkt befindlichen, gereinigten Essigessenzen, wie z. B. die Frankfurter Essigessenz, die Ch. A. Pasteur's Essigessenz (Max Elb, Dresden), Härtig's Essigessenz, Dr. Fischer's Essenz etc., in Frage. Bedingung ist, dafs die Essenz bis zu einer Verdünnung von 1% Essigsäurehydrat nachweisbar ist, u. zwar sowohl in Gemischen mit Gärungsessig (Essig-

sprit), wie bei der Verdünnung mit W. Im letzten Falle darf aber der Nachweis durch Extraktmangel nicht als Unterscheidungsmerkmal dienen. Unter der angegebenen Minimalmenge von 1% ist der absolute Gehalt an aus Essigessenz stammender Essigsäure zu verstehen und nicht der Wert, welcher das Verhältnis von Essigsäure, aus Gärungsessig herrührend, zur Essigsäure ausdrückt.

Einreichung der Arbeiten (bis 31. Dez. 1900) u. Anfragen an Herrn F. ROTHENBACH, Berlin N., Seestraße. (Die Deutsche Essigindustrie 4. 50. 14/2.) HESSE.

N. Schoorl, *Über die Trennung und den Nachweis der am meisten vorkommenden organischen Säuren.* Vf. destilliert zunächst, nach Ansäuern mit Schwefelsäure, im Dampfstrom. Das Destillat enthält Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Salicylsäure. Beim Ausschütteln desselben bleiben Ameisensäure und Essigsäure in der wss. Lsg. Erstere wird an ihren reduzierenden Eigenschaften erkannt. Nachdem man sie durch Oxydation (H_2SO_4 + $KMnO_4$ in der Kälte) entfernt hat, weist man Essigsäure durch die Kakodylreaktion oder als Hg-Salz nach. Die in die ätherische Lsg. gehende Salicylsäure wird von der Benzoësäure durch Bromwasser getrennt. Die bei der Destillation im Dampfstrom zurückgebliebene Lsg. der nichtflüchtigen SS. schüttelt Vf. auch wieder zunächst mit Ä. aus. Am leichtesten schütteln sich aus etwa noch vorhandene Benzoësäure u. Salicylsäure, dann kommen in absteigender Linie Bernsteinsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure. Zur weiteren Trennung dieser SS. kann die verschiedene Löslichkeit der Ca-Salze benutzt werden. Es wird die wss. Lsg. der SS. mit einem Überschuß von Kalkmilch behandelt. Im Nd. finden sich Oxalsäure, Weinsäure u. Citronensäure. Das Filtrat wird auf ein kleines Volum eingedampft und mit 3 Vol. Spiritus von 70% versetzt. Bernstein- und Äpfelsäure scheiden sich aus, Milchsäure bleibt in Lsg. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 12. 33—61. 15/2.) MUHLERT.

J. J. A. Wijs, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Macassaröles.* (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 7. 46—47. — C. 1900. I. 374.) ROTH.

Bibliographie.

Cordier, J. A., Recherches sur les Levures du vignoble de Champagne. Contribution à la biologie des Levures de vins. Paris 1899. 8. 70 pg. av. 10 phototypes hors texte. Mark 3.

Fedotjew, P. P., Die fabrikmäßige Darstellung von Mineralsalzen. St. Petersburg 1900. 8. 200 SS. mit 19 Figuren. — Russisch. Mark 3.

Flagge und Schumburg, Beiträge zur Frage der Trinkwasserversorgung. Berlin 1900. gr. 8 mit 1 Tafel und 10 Holzschnitten. Mark 3.

Herm, W., Repetitorium der Chemie für Techniker. Kurzgefaßtes Lehrbuch, enthaltend eine Einleitung in die Chemie und eine Abhandlung der wichtigsten Elemente und ihrer Verbindungen, unter besonderer Berücksichtigung der technisch angewandten Körper, ihrer Eigenschaften u. Darstellungsmethoden. Braunschweig 1900. gr. 8. XII u. 217 SS. mit 10 Abbildungen. Mark 3.

Heumann, K., Die Anilinfarben u. ihre Fabrikation. Fortgesetzt u. herausgegeben von P. FRIEDLÄNDER. Teil III: Die Azofarbstoffe und die speziellen, zu ihrer Darstellung dienenden aromatischen Basen. 1. Hälfte. Braunschweig 1900. gr. 8. VII u. 1—800 SS. Mark 20.

Teil I u. II. 1888—98. 611 u. 695 SS. mit Holzschnitten. Mark 40.

Jacobsen, E., Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate u.

Litteratur. Jahrgang 38: 1899. Halbjahr II. 1. Hälfte. Berlin 1900. gr. 8. SS. 325—472 mit Abbildungen. Mark 3,60.

Köhler, G., Lehrbuch der Bergbaukunde. 5., verbesserte Auflage. Leipzig 1900. gr. 8 mit 7 Tafeln und 706 Holzschnitten. Mark 17.

Lassar-Cohn, Die Chemie des täglichen Lebens. Gemeinverständliche Vorträge. 4. Auflage. Hamburg 1900. 8. VIII u. 320 SS. mit 22 Abbildungen. Leinenband. Mark 4.

— Über das Ungeeignete der neuerdings für die Berechnung der Atomgewichte vorgeschlagenen Grundzahl 16,000. Hamburg 1900. 8. Mark 0,60.

Lebbin, G., Verkehr mit Heilmitteln und Giften im Deutschen Reiche. Ein Kommentar zu den kaiserl. Verordnungen über den Verkehr mit Arzneimitteln und dem Bundesratsbeschlufs betr. den Verkehr mit Giften. Berlin 1900. 8. Mark 7.

Lunge, G., Beleuchtung sonst, jetzt und einst. Zürich (Neujahrsbl. Naturf. Ges.) 1900. 4. 21 SS. mit 2 Tafeln. Mark 2,40.

— Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 4., vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage, herausgegeben mit Benutzung der früheren von F. Böckmann bearbeiteten Auflagen und unter Mitwirkung von T. Beckert, K. Dieterich, F. Fischer u. a. herausgegeben. (3 Bände.) Band II. Berlin 1900. gr. 8. XII, 804 u. (Tabellen) 8 SS. mit 143 Abbildungen. Mark 16.

Band I. 1899. 833 u. (Tabellen) 45 SS. mit 146 Abbildungen. Mark 16.

Mach, E., Die Prinzipien der Wärmelehre. Historisch-kritisch entwickelt. 2. Auflage. Leipzig 1900. gr. 8. XII und 484 SS. mit 6 Porträts und 105 Holzschnitten. Mark 10.

Mazé, P., Evolution du Carbone et de l'Azote dans le monde vivant. Paris 1899. 8. 110 pg. cart. Mark 1,80.

Rupp, G., Die Untersuchung von Nahrungsmitteln, Genufsmitteln und Gebrauchsgegenständen. Praktisches Handbuch für Chemiker, Medizinalbeamte, Pharmazeuten etc. 2., neubearbeitete und verbesserte Auflage. Heidelberg 1900. 8. XV u. 472 SS. mit 122 Holzschnitten. Leinenband. Mark 7.

Schmidt, J., Über die Erforschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide. Stuttgart 1900. gr. 8. VIII u. 232 SS. Mark 7.

Stöffler, E., Kalksandsteine. Bausteine aus quarzigem Sand u. Kalk. Die chemisch-technischen Herstellungsverfahren, unter besonderer Berücksichtigung der Anlage und des Betriebes von Kalksandziegeleien. Zürich 1900. gr. 8. 35 SS. mit 5 Tafeln und 19 Abbildungen. Mark 4.

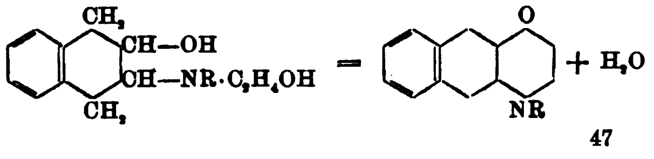
Thomas, V., Guide pratique de Teinture moderne. Suivi de l'art de teinturier-dégraisseur. Paris 1899. gr. in-8. 900 pg. av. 133 figures. Mark 17.

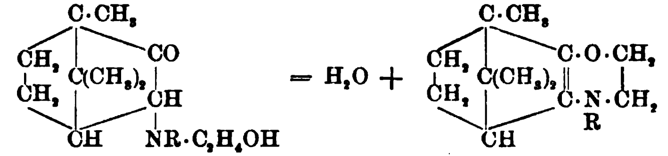
Warburg, A., Referat über die Wärmeeinheit, erstattet in der gemeinschaftlichen Sitzung der Sektionen für Physik und angewandte Mathematik und Physik am 22. September auf der Naturforscherversammlung in München. Leipzig 1900. gr. 8. 19 SS. Mark 0,60.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Ludwig Knorr**, Jena, *Verfahren zur direkten Darstellung von Morpholinen.* Gemäfs den Gleichungen:

I. 

II. 

lassen sich durch Anwendung des durch DRP. 95854 geschützten Verf. auf *Äthanol-β-amidotetrahydro-β-naphtol* und *Äthanolamidocampher*, sowie deren am Stickstoff alkylierte Derivate Morpholinbasen darstellen, in denen der Morpholinring an einen hydrierten cyklischen Atomkomplex angegliedert ist.

Die zur Darstellung der *Naphtalanmorpholine* benötigten Äthanolbasen werden durch Einw. von Äthanolaminbasen auf das Dihydronaphtalinchlorhydrin oder durch Addition von Äthanolbasen an Dihydronaphtalinoxyd gewonnen. Die zur Darstellung der *Camphermorpholine* dienenden Hydramine des Camphers werden durch Einführung der Äthanolgruppe in Amidocampher dargestellt.

Das Verf. erläutern folgende Beispiele:

1. Erhitzt man 146 Teile Dihydronaphtalinoxyd u. 75 Teile Methyläthanolamin einige Stunden auf 100—150°, so entsteht das Hydramin der Naphtalinreihe (*Methyläthanol-β-amidotetrahydro-β-naphtol*), das durch Alkali aus der Reaktionsmasse abgeschieden werden kann; seine Isolierung ist indeſs überflüssig; um es in das entsprechende Morpholin umzuwandeln, wird die Reaktionsmasse direkt mit der fünf- bis zehnfachen Menge ca. 60—70% Schwefels. auf 140—170° erhitzt. Die saure Lsg. wird mit H_2O verdünnt, von etwa noch vorhandenem Oxyd oder entstandenem Naphtalin durch Wasserdampfdestillation befreit, dann mit Ätznatron übersättigt und die Base durch Ausäthern oder durch Destillation mit Wasserdampf und Eindampfen des Destillats mit Salzs. isoliert.

Das so erhaltene *Naphtalan-n methylmorpholin* siedet bei ca. 315° unter gewöhnlichem Druck und erstarrt zu Krystallen vom F. ca. 60°. Es besitzt den Charakter einer aliphatischen Base, reagiert alkalisch, u. seine gut krystallisierten Salze reagieren neutral. In gleicher Weise können z. B. bei Anwendung von Äthanolamin, Diäthanolamin und Äthyläthanolamin, bezw. der aus diesen zu erhaltenden Naphtalanhydramine die Verbindungen: Naphtalanmorpholin, Naphtalan-n-äthanolmorpholin u. Naphtalan-n-äthylmorpholin dargestellt werden, deren Eigenschaften folgende sind:

Naphtalanmorpholin: F. 62—63°, Sdp. 312°; ll. in A., Ä., wl. in W.; giebt mit Salpetrigs. ein Nitrosamin, F. 161°.

Naphtalan-n-äthanolmorpholin: F. 105—108°, Kp. ca. 300° (160 mm); ll. in A., weniger in Ä., wl. in W.

Naphtalan-n-äthylmorpholin: flüssig; Kp. 322° (750 mm); HCl-Salz-Prismen aus A., F. 237—238°, ll. in A., wl. in W.

II. Das Ausgangsprod. für die Darst. der Camphenmorpholine, der Amidocampher, ist bekannt; aus ihm kann man durch Einw. von Alkylhalogen die Monoalkylamidocampher herstellen, z. B. den *Methylamidocampher*, der ein im Kältegemisch erstarrendes Öl bildet, das bei 241° siedet; mit Salpetrigs. bildet er ein Nitrosamin, F. 78°, mit Acetanhydrid eine Acetylverb., F. 279°.

181 Teile Methylamidocampher werden mit 44 Teilen Äthylenoxyd 12—15 Std. lang auf 90—100° erhitzt. Der dabei resultierende *Methyläthanolamidocampher* wird mit verdünnter 20—30% Schwefels. längere Zeit unter Rückfluſs gekocht, wobei er glatt in das Methylcamphenmorpholin übergeht, das aus der alkalisch gemachten Lsg. mit Wasserdampf abgetrieben und schlieſlich durch Destillation gereinigt wird.

Das so erhaltene *n-Methylcamphenmorpholin* ist ein schwach gelblich gefärbtes, leicht bewegliches Öl von stark alkalischer Reaktion u. charakteristischem, erfrischendem Geruch, der namentlich bei stärkerer Verdünnung an Campher erinnert. Es siedet unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 235—237°. Erhitzt man in gleicher Weise, wie es oben für den Methylamidocampher beschrieben wurde, den Amidocampher mit Äthylenoxyd auf 100°, so entsteht je nach der Menge des angewendeten Oxyds vorwiegend *Äthanolamidocampher* oder *Diäthanolamidocampher*. Beide lassen sich in der oben geschilderten Weise, z. B. durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in

die entsprechenden Morpholinbasen, das Camphenmorpholin u. das *n-Äthanolcamphenmorpholin*, überführen. Ersteres stellt ein gelbliches Öl dar, welches in den physikalischen Eigenschaften dem oben beschriebenen n-Methylderivate sehr ähnlich ist (Kp. 236—237° unter gewöhnlichem Druck). Letzteres ist ein dickliches, stark alkalisch reagierendes Öl, das mit Wasserdampf nur noch schwer flüchtig ist, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig ist, aber im Vakuum destilliert werden kann (Kp. bei 35 mm Druck gegen 190°). (Patentbl. **20**. 916. DRP. 105498. 14/7. 98., Zus.-Pat. zu 95854. 30/3. 97.; vgl. C. **98**. I. 813.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Diamidooxyanthrachinonen.* Werden Diamidoanthrachinone und deren Sulfoss. mit den gebräuchlichen Oxydationsmitteln, z. B. Braunstein, Persulfaten, Salpeters. etc. behandelt, so entstehen Diamidooxyanthrachinone, bezw. deren Sulfoss. Man erhält so z. B. durch Oxydation des 1,5-Diamidoanthrachinons u. a. p-Diamidoanthrarufin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2937) und Diamidoanthrachryson, von denen letzteres bekanntlich direkt als Beizenfarbstoff Verwendung finden kann, während die Sulfoss. des ersteren sowohl als Säure- wie als Beizenfarbstoffe von hervorragender technischer Bedeutung sind. Aus dem bei der Oxydation erhaltenen, fast schwarz gefärbten Nd. wird das Diamidoanthrachryson durch Ausziehen mit verdünnter Natronlauge isoliert. Dasselbe ist identisch mit dem im DRP. 81741 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 708 u. C. **95**. II. 704) beschriebenen Diamidoanthrachryson. Der nach dem Behandeln mit verdünntem Alkali bleibende Rückstand besteht der Hauptmenge nach aus p-Diamidoanthrarufin. Man stellt letzteres in reiner Form dar, indem man die Beimengungen durch weiteres Auskochen mit Natronlauge entfernt, den verbleibenden Rückstand ansäuert und aus Nitrobenzol umkrystallisiert, wodurch das p-Diamidoanthrarufin in den bekannten glänzenden Nadeln erhalten wird.

Wendet man statt der Diamidoanthrachinone deren Sulfoss. an, so erhält man an Stelle der Diamidooxyanthrachinone deren Sulfoss., welche direkt sowohl als Beizen wie als Säurefarbstoffe Verwendung finden können u. in bezug auf ihr chemisches und tinktorielles Verhalten den wertvollen blauen Farbstoffen der DRP. 96364 und 100136 aufserordentlich nahe stehen (vgl. **98**. I. 1256, bezw. **99**. I. 655.) (Patentbl. **21**. 11. DRP. 106034. 8/10. 98.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Überführung von Dialphyldiamidoanthrachinonen in Halogenderivate.* Die Dialphyldiamidoanthrachinone, welche durch Kondensation der entsprechenden Dinitroanthrachinone mit Aminen erhalten werden, lassen sich in Halogenderivate mit leicht reaktionsfähigen Halogenen überführen, wenn man sie in Schwefelkohlenstoff oder einem anderen indifferenten Lösungsmittel mit Chlor oder Brom behandelt, bis keine weitere Einw. stattfindet. Die erhaltenen Halogenderivate sind, wie die folgende Tabelle zeigt, rote bis violette Pulver von verschiedener Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln und sollen als Ausgangsprod. zur Farbstoffdarst. dienen.

	Farbe des Pulvers	Lösung in Alkohol		Lsg. in Eisessig		Lösung in Benzol	Lösung in H_2SO_4
		kalt	heifs	kalt	heifs		
Brom-1,4¹-dianilidoanthrachinon	violett bis rotbraun	kaum löslich	etwas leichter löslich, karmoisinrot	ziemlich	leicht löslich, karmoisinrot	leicht löslich, karmoisinrot	olivegrün
Brom-1,3-dianilidoanthrachinon	dunkelviolett	wenig	ziemlich löslich, kirschrot	leicht löslich, violettrot		leicht löslich, intensiv violettrot	schmutzig graubraun
Brom-1,1¹-dianilidoanthrachinon	violett	schwer	etwas leichter löslich, karmoisinrot	ziemlich leicht löslich, kirschrot		leicht löslich, kirschrot	olivegrün

	Farbe des Pulvers	Lösung in Alkohol kalt	Lösung in Alkohol heifs	Lsg. in Eisessig kalt	Lsg. in Eisessig heifs	Lösung in Benzol	Lösung in H_2SO_4
Brom-$1,4^1$-p-toluido-anthrachinon	ziegelrot	unlöslich,	kaum löslich, gelbrot	ziemlich schwer	leicht löslich, karmoisinrot	leicht löslich, karmoisinrot	gelbbraun
Brom-$1,4^1$-o-toluido-anthrachinon	violettbraun	wenig	etwas löslich, karmoisinrot	desgl.		desgl.	bräunlich olive
Brom-$1,4^1$-benzidino-anthrachinon	grauviolett	fast unlöslich	nur wenig löslich, violett	wenig	ziemlich löslich, rotviolett	löslich, kirschrot	olivebraun
Brom-$1,4^1$-α-naphtyl-amino-anthrachinon	rotbraun	fast untöslich	kaum löslich mit rötlicher Farbe	sehr wenig	wenig löslich, rotbraun	ziemlich löslich, bräunlich rot	schmutzig violett
Chlor-$1,4^1$-anilido-anthrachinon A	violettbraun	ziemlich leicht	leicht löslich, kirschrot	ziemlich	leicht löslich, kirschrot	leicht löslich, kirschrot	mifsfarben, bräunlich
Chlor-$1,4^1$-anilido-anthrachinon B	blafsziegelrot	leicht löslich, gelbbraun		leicht löslich, gelbbraun mit rötlichem Stich		leicht löslich, rotbraun	gelbbraun

Dabei ist zu bemerken, dafs unter $1,1^1$-Dianilido-, bezw. Dinitroanthrachinon dasjenige verstanden ist, welches dem Chrysazin, unter 1,3 dasjenige, welches dem Xantopurpurin entspricht. (Patentbl. **21.** 5. DRP. 106227. 16/10. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von in der CH_2-Gruppe substituierten Amidobenzylalphylaminen und Homologen.* In der CH_2-Gruppe substituierte Amidobenzylalphylamine u. Homologe werden erhalten, wenn man Anhydroverbb. aromatischer Aldehyde und primärer Basen mit aromatischen Aminen, deren p-Stellung unbesetzt ist, bei Ggw. von Salzen dieser Amine in der Kälte behandelt. Ausgeführt wurde das Verf. unter Anwendung von Benzaldehyd und den drei Nitrobenzaldehyden und Anilin oder o-Toluidin.

Der Verlauf der Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot NH_2 = C_6H_5-CH<^{NH\cdot C_6H_5}_{C_6H_4\cdot NH_2}$$

u. entspricht vollständig der Bildung des p-Amidobenzylanilins gemäfs dem analogen Verfahren des Patentes 87934 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 746 u. C. **96**. II. 952.) Dafs dem Reaktionsprodukt thatsächlich die angegebene Formel zukommt, geht aus folgendem hervor:

Durch Erwärmen mit Minerals. wird die Base quantitativ in Diamidotriphenylmethan übergeführt, ohne dafs intermediär Benzaldehyd abgespalten wird. Es müssen also 2 Anilinreste mit einem Aldehydrest verbunden sein, wobei jedoch die Formel:

$$C_6H_5-\overset{H}{C}<^{\overset{H}{N}-C_6H_5}_{\underset{H}{N}-C_6H_5}$$

ausgeschlossen ist, da eine solche Verb. durch SS. zunächst in Benzaldehyd und Anilin gespalten werden würde. Dadurch, dafs durch Erwärmen des Körpers mit Salzen aromatischer Amine leicht Anilin abgespalten wird, ist erwiesen, dafs ein Anilinrest mittels des Stickstoffes gebunden ist. Von Diamidotriphenylmethan unterscheidet er sich durch sein Verhalten bei der Oxydation. Wird der Körper in A. gel. mit Essigs. angesäuert u. mit etwas

Bleisuperoxyd versetzt, so tritt zunächst eine Gelbfärbung auf, die bald in ein schmutziges Gelbbraun übergeht; Diamidotriphenylmethan liefert bei derselben Behandlung einen violetten Farbstoff.

Die erhaltenen Basen sind sämtlich in der Wärme dickflüssige Öle, die beim Erkalten schnell in den zähflüssigen Zustand übergehen. Nur die aus p-Nitrobenzaldehyd und Anilin und o-Nitrobenzaldehyd u. o-Toluidin wurden in krystallhartem Zustand erhalten. Letztere sind schwefelgelbe Körper u. zeigen die FF. 148 bezw. 153°. Während sie in amorphem Zustand wie die übrigen Basen in Ä., A. u. Bzl. schon in der Kälte sehr ll. sind, sind die krystallisierten Verbb. in Ä. schwer, in A. mäfsig und nur in heifsem Bzl. ll. (Patentbl. **21.** 5. DRP. 106497. 13/3. 98.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von fast geruchlosen, in Wasser löslichen Teerpräparaten.* Durch Sulfurieren von Holzteerarten mit konz. Schwefels. bei 100° werden in W. unlösliche Reaktionsprodukte erhalten, aus denen man durch Alkalien fast neutral reagierende Lsgg. herstellen kann.

Durch Eindampfen dieser Lsgg. läfst sich eine leicht pulverisierbare, nicht hygroskopische Substanz gewinnen, die im Gegensatz zu dem Ausgangsprod. (Holzteer) im W. ll. und fast geruchlos. Das neue Prod. soll zu pharmaceutischen Zwecken verwendet werden. (Patentbl. **21.** 57. DRP. 106500. 24/6. 98.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Trijod-m-kresol.* Man stellt Trijod-m-kresol (F. 121,5°, also in der Hydroxylgruppe unverändertes nur rein kernsubstituiertes) her, indem man auf die Lsg. von m-Kresol in Natronlauge im Verhältnis von mindestens 3 Mol. auf 1 Mol. Kresol 6 Äquiv. Jod einwirken läfst, sei es in Form einer Lsg., sei es in Form von Jodverbb. und einer das Jod frei machenden Substanz. Bisher wählte man als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Trijod-m-kresols die Kresotinsäure (Pat. 72996. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27.** R. 283; C. **94.** I. 806), während Messinger und Vortmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22.** 2315) bei der Einwirkung von Jod u. Askali auf die Kresole nur in der Hydroxylgruppe u. gleichzeitig im Kern substituiert Jodderivate, sog. Jodkresoljodide erhielten. (Patentbl. **21.** 29. DRP. 106504. 21/10. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonen und Oxyanthrachinonsulfosäuren.* Erhitzt man Lsgg. der Alkali- oder Erdalkalisalze der Anthrachinonsulfosäuren bezw. Oxyanthrachinonsulfosäuren mit den Hydroxyden der alkal. Erden unter Druck, so erhält man Oxyanthrachinone bezw., Oxyanthrachinonsulfosäuren unter Vermeidung der gleichzeitigen Entstehung von höher hydroxylierten Anthrachinonderivaten. Ausgeführt wurde das Verf. unter Anwendung der *Antrachinon-m-sulfosäure* u. *α- u. β-Anthrachinondisulfosäure.* Aus der Anthrachinon-m-sulfosäure wird dabei reines *m-Oxyanthrachinon*, frei von *Alizarin*, erhalten. Aus der *α*-Antrachinondisulfosäure erhält man je nach den Versuchsbedingungen *Anthraflavinsäure*, frei von *Purpurin*, oder aber es wird nur eine Sulfogruppe abgespalten und man erhält die bisher nicht bekannte *α-Oxyanthrachinonsulfosäure.* Die letztere Methode erläutert folgendes Beispiel: 10 kg *α*-anthrachinondisulfos. Natron werden mit 4 kg gebranntem Kalk, der mit 80 l W. gelöscht war, 8—10 Stdn. auf 160° unter Druck erhitzt. Die Schmelze wird in ca. 80 l W. verteilt, zum Kochen erhitzt und mit der berechneten Menge Soda versetzt. Nach Abscheidung des kohlensauren Kalkes wird mit Salzs. angesäuert. Beim Erkalten der Fl. krystallisiert der gröfste Teil der *α*-Oxyanthrachinonsulfos. als saures Natronsalz aus. Der Rest wird durch Kochsalz ausgesalzen. Die *2-Oxyanthrachinon-6-sulfosäure* bildet mit Natron ein gut krystallisierendes saures Salz. Dasselbe löst sich reichlich in h. W. mit dunkelgelber Farbe u. krystallisiert daraus beim Erkalten in Warzen. In A. ist es wl., unl. in Ä., Bzl. Die wässerige Lsg. wird auf Zusatz von kohlensaurem Natron rotbraun und auf Zusatz von Natronlauge dunkelweinrot. Aus konz. Lsg. wird durch Natronlauge im Überschufs das neutrale Salz als dunkelrote Krystallmasse ausgeschieden. Beim Verschmelzen mit Kalkhydrat geht die Oxyanthrachinonsulfosäure in Anthraflavinsäure über. Mit Ätznatron und chlorsaurem Kali geschmolzen entsteht daraus *Flavopurpurin.*

Das *β*-anthrachinondisulfosaure Natron giebt nach diesem Beispiel behandelt *2-Oxyanthrachinon-7-sulfosäure.* Das Natronsalz derselben ist ebenfalls in h. W. ll. mit dunkelgelber Farbe. Es krystallisiert daraus beim Erkalten in rotgelben Warzen

Das neutrale Salz ist dunkelrot. Mit Kalkhydrat verschmolzen entsteht daraus Isoanthraflavinsäure, mit Natronlauge u. chlorsaurem Kali *Anthrapurpurin*. Von dem in der Patentschrift 17627 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1098) beschriebenen Verf. unterscheidet sich das vorstehende im wesentlichen dadurch, daſs hierbei die Schmelze mit den Hydroxyden der alkal. Erden ausgeführt wird, während in dem dort beschriebenen Verf. der Überschuſs des bei der Alizarinschmelze angewendeten Ätzalkalis wieder gewonnen werden soll, der Zusatz der Hydrate der alkal. Erden zur Schmelze aber nur zur Bildung unlösl. Lacke des Alizarins u. der Purpurine dient. (Patentbl. **21**. 29. DRP. 106505. 1/11. 98.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden.* Das durch Patent 101333 (Zusatz zu Patent 99568) geschützte Verf. zur Darst. von aromatischen Oxyaldehyden durch Einwirkung von Blaus. u. Salzs. auf Phenole bezw. saure Phenoläther bei Ggw. von Aluminiumchlorid läſst sich auch bei Abwesenheit von Aluminiumchlorid ausführen. Das so abgeänderte Verf. führt besonders bei der Verwendung von mehrwertigen Phenolen zu günstigen Ergebnissen. Dargestellt werden der *Resorcylaldehyd*, *p-Oxybenzaldehyd*, *Vanillin*, *Orcylaldehyd*, *Pyrogallolaldehyd*. (Patentbl. **21**. 75. DRP. 106508. 13/11. 98.; II. Zus.-Pat. zu 99568. 10/8. 97.; vgl. I. Zus.-Pat. 101333. C. **99**. I. 960.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung einer neuen Dinitro-o-chlorbenzoësäure.* Hübner erhielt beim Eintragen von o-Chlorbenzoës. in rauchende Salpeters. neben Mononitrochlorbenzoës. (Cl, NO_2, COOH = 1, 4, 6), F. 165° eine Dinitrochlorbenzoës. vom F. 238° (Annal. d. Chemie **222**. 201 und 195). Durch Nitrieren in schwefelsaurer Lsg. kann eine neue Dinitrochlorbenzoës. vom F. 199—200° dargestellt werden. Vorteilhaft wird die erste Nitrogruppe bei mäſsiger Temperatur, die zweite Nitrogruppe bei einer 50° übersteigenden Temperatur eingeführt. Die so gewonnene Dinitrochlorbenzoës. swl. in W., ll. in A., Eisessig, Aceton, fast unl. in Bzl. Aus 50 $^0/_0$ Essigs. krystallisiert sie in groſsen, dicken Prismen, aus W. in Nadeln, die bei 199—200° schmelzen.

Die Dinitrochlorbenzoës. soll Verwendung zur Gewinnung von neuen Ausgangsmaterialien zur Farbstoffdarst. finden. (Patentbl. **21**. 75. DRP. 106510. 23/12. 98.)

Dahl & Comp., Barmen, *Verfahren zur Darstellung zweier Derivate des Diphenylamins.* Man erhält ein Gemenge eines schwefelfreien und schwefelhaltigen Derivates des Diphenylamins, wenn man gewöhnliche oder schwach rauchende Schwefels. auf Diphenylamin bei Temperaturen von 70—120° einwirken läſst. Das erhaltene Gemisch trennt man durch Behandeln mit Lösungsmittel, wie A., Aceton oder noch besser siedendes Benzol oder Toluol, in denen der schwefelfreie Körper l. ist, während der schwefelhaltige unl. zurückbleibt. Die in siedendem Toluol l. schwefelfreie Substanz **A** krystallisiert daraus beim Erkalten in weiſsen Blättchen vom F. 242° uncorr. Dieselben sind in siedendem A., Aceton, Bzl., Toluol ziemlich l. Die kalten Benzol- u. Toluollsgg. fluoreszieren intensiv blau. Konzentrierte Schwefels. löst die Substanz in der Kälte farblos auf, bei starkem Erhitzen geht die farblose Lsg. durch tiefes Blau in schmutziges Rotviolett über. Beim Erkalten kommt die blaue Farbe wieder. Der in siedendem Toluol unl. oder wenigstens swl. Teil **B** bildet ein gelbliches oder bräunliches Pulver und ist auch in anderen Lösungsmitteln swl. Es ist bis jetzt seiner Schwerlöslichkeit halber noch nicht in völlig reinem Zustand erhalten worden. Ein aus Phenol als mikrokrystallinisches Pulver erhaltenes Präparat zeigt den F. 260°. Die Phenollösung fluoresziert violett. Da die Substanz *B* Schwefel enthält, scheint sie ein Sulfon zu sein. In kalter konz. Schwefels. löst sich die Substanz *B* mit schwach grüner Farbe, welche bei starkem Erhitzen durch ein intensiveres Blau in ein schmutziges Graublau übergeht, welch letztere Farbe auch beim Erkalten bestehen bleibt. Beide Bestandteile *A* und *B* werden in nahezu gleichen Mengen erhalten, wenn die Einw. der Schwefels. auf Diphenylamin bei ca. 90° stattfindet und dieselbe nicht wesentlich länger dauert, als bis eben das Diphenylamin verschwunden ist. Bei höherer Temperatur und bei längerer Einwirkungsdauer wird mehr von Substanz *B* erhalten. Beide Substanzen sind schwach basischer Natur. Sie sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. **21**. 29. DRP. 106511 11/1. 99.)

Henri Raymond Vidal, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Diphenylaminderivaten.* Das Verf. gründet sich auf die bereits aus der Patentschrift 64346 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, R. 881 und C. **92**. II. 1014) bekannte Reaktion des *Phosphams* (Phosphorstickstoffwasserstoffsäure) in Ggw. von hydroxylierten Verbb. in letzterem seinen Stickstoff an Stelle zweier Sauerstoffatome treten zu lassen, wovon aber ein jedes in einem anderen Kern enthaltend ist. Dabei findet eine Vereinigung zweier Kerne vermittels eines Stickstoffatoms statt, derart, daſs durch Kondensation ein sekundäres oder substituiertes Amin ensteht und verläuft nach folgender Gleichung:

$$4C_6H_5OH + PN_2H = H_3PO_4 + 2NH<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Die Reaktion verläuft bei 200—250°.

I. Während nun hierbei ein vollständiger Ersatz von Sauerstoff durch Stickstoff erfolgt, findet bei Einw. von Phospham auf Dioxyverbb. (*Diphenole*, z. B. *Hydrochinon*) nur eine teilweise Substitution statt, während gleichzeitig eine Kondensation eintritt, wie folgende Gleichung zeigt:

$$4C_6H_4(OH)_2 + PN_2H = H_3PO_4 + 2NH<\begin{matrix}C_6H_4-OH\\C_6H_4-OH.\end{matrix}$$

Es bildet sich *p-Dioxydiphenylamin*, welcher Körper bisher durch Reduktion von *Chinonphenolimid* erhalten wurde.

II. Läſst man auf das p-Dioxydiphenylamin wiederum Phospham einwirken, so tritt eine neue Kondensation ein und 2 Mol. der Dioxyverb. vereinigen sich vermittels einer Amidogruppe als Bindungsglied:

$$4NH<\begin{matrix}C_6H_4-OH\\C_6H_4-OH\end{matrix} = H_3PO_4 + 2\begin{matrix}NH<\begin{matrix}C_6H_4-OH\\C_6H_4\end{matrix}\\ >NH\\ NH<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4-OH.\end{matrix}\end{matrix}$$

Der erhaltene bronzefarbene Körper ist leicht oxydierbar, in W. etwas l. u. wird von verdünnter Sodalsg. mit violettblauer, von verdünnter Natronlauge u. Schwefelalkalien mit violetter Farbe aufgenommen. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe. Seine Löslichkeit in Ä., A. und verd. S. ist gering.

III. Ersetzt man das Dioxydiphenylamin durch Dioxythiodiphenylamin, so findet in entsprechender Weise eine Vereinigung zweier Thiazingruppen statt, indem an Stelle von zwei OH-Gruppen eine NH-Gruppe tritt.

Erhitzt man z. B. 4,6 kg Paradioxythiodiphenylamin und 0,3 kg Phospham in einem mit Rührwerk versehenen Apparat auf 240°, so erhält man ein dunkelrotes bronzefarbenes Produkt, dessen Bildung wohl nach folgender Gleichung stattfindet:

$$4NH<\begin{matrix}C_6H_3<^{OH}_{S}\\C_6H_3<OH\end{matrix} + PN_2H = H_3PO_4 + 2\begin{matrix}NH<\begin{matrix}C_6H_3<^{OH}_{S}\\C_6H_3<\end{matrix}\\ NH.\\ NH<\begin{matrix}C_6H_3<\\C_6H_3<^{S}_{OH}\end{matrix}\end{matrix}$$

Dieser Körper ist in W. A. u. Ä. kaum l., löst sich dagegen in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe und wird von verdünnten Alkalien u. Schwefelalkalien mit violetter Farbe aufgenommen. In verd. S. ist er unl.

IV. Verwendet man statt 4,6 nur 2 kg Paradioxythiodiphenylamin neben 2,3 kg Paraoxyamidothiodiphenylamin und erhitzt dieses Gemisch mit Phospham auf 240° so erhält man:

$$2NH<\begin{matrix}C_6H_3<^{OH}_{S}\\C_6H_3<OH\end{matrix} + 2NH<\begin{matrix}C_6H_3<^{OH}_{S}\\C_6H_3<NH_2\end{matrix} + PN_2H = 2\begin{matrix}NH<\begin{matrix}C_6H_3<^{NH_2}_{S}\\C_6H_3<\end{matrix}\\ NH\\ NH<\begin{matrix}C_6H_3<\\C_6H_3<^{S}_{OH}\end{matrix}\end{matrix} + H_3PO_4.$$

Dieser Körper stellt ein dunkles rötliches Prod. vor, das in W. unl., in Ä. wenig, in A. und verd. S. mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit blauschwarzer, in verd. Alkalien mit violetter Farbe nur mäfsig und in Schwefelalkalien mit bläulicher Farbe löslich ist:

V. Erhitzt man während 6 Stunden auf 240° 23 kg Paradioxythiodiphenylamin, 11 kg Hydrochinon und 3 kg Phospham, so erhält man:

$$2NH{<}\begin{array}{l}C_6H_3{<}\begin{array}{l}OH\\S\end{array}\\C_6H_3{<}OH\end{array} + 2C_6H_4{<}\begin{array}{l}OH\\OH\end{array} + PN_2H = H_3PO_4 + 2NH{<}\begin{array}{l}C_6H_3{<}\begin{array}{l}OH\\S\end{array}\\C_6H_3{>}NH\\C_6H_4{<}OH.\end{array}$$

Dieses Prod. ist in W., verd. S. u. Ä. kaum l., wird von A. u. Schwefelalkalien mit bläulicher, von verd. Alkalien mit rein blauer, von konz. Schwefels. mit dunkelblauer Farbe aufgenommen.

VI. Ersetzt man in der vorstehenden Gleichung das Hydrochinon durch Paramidophenol, so erhält man entsprechender Weise einen Körper, der folgende Konstitution haben dürfte:

$$NH{<}\begin{array}{l}C_6H_3{<}\begin{array}{l}OH\\S\end{array}\\C_6H_3{>}NH\\C_6H_3{<}NH_2\end{array}$$

Er löst sich in Wasser und Schwefelalkalien in violetter, in verd. Alkalien nur mäfsig mit violetter, in verd. SS. kaum mit rosaroter, in konz. Schwefels. mit violettschwarzer, in Ä. etwas mit rötlicher, in A. mit violetter Farbe auf.

VII. Wenn man 23 kg Paramidooxythiodiphenylamin mit 11 kg Hydrochinon und 3 kg Phospham bei 230° erhitzt, so erhält man nach der Gleichung:

$$2NH{<}\begin{array}{l}C_6H_3{<}\begin{array}{l}NH_2\\S\end{array}\\C_6H_3{<}OH\end{array} + 2C_6H_4{<}\begin{array}{l}OH\\OH\end{array} + PN_2H = H_3PO_4 + 2NH{<}\begin{array}{l}C_6H_3{<}\begin{array}{l}NH_2\\S\end{array}\\C_6H_3{>}NH\\C_6H_3{<}OH\end{array}$$

ein dunkelfarbiges Prod., das in W. u. Ä. kaum, in verd. Alkalien etwas mit blauer, in verd. Säuren wenig, in A. und Schwefelalkalien mit bläulicher, in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe l. ist.

Was die Natur der aufser dem Diphenylamin und dem Paradioxydiphenylamin unter Anwendung des neuen Verfahrens erhältlichen, in der Beschreibung erwähnten Körper anlangt, deren wahrscheinliche Konstitutionsformel angegeben ist, so ist zu erwähnen, dafs diese Prod. ihrer Entstehungsweise nach Leukoverbb. sind. Diese Leukobasen gehen nur unter der Bedingung in Farbstoffe über, dafs sie gelöst u. in Ggw. von atmosphärischer Luft gekocht werden. Besser noch führt man sie in Farbstoffe über durch Fixieren derselben auf vegetabilischen Fasern. Im allgemeinen verhalten sie sich wie die Leukoindophenole und die Leukoindamine. Dies ist um so leichter erklärlich, als die neuen Körper aus den letzteren abgeleitete Thioverbb. mit noch komplizierterer Kette sind.

Was die chemischen Eigenschaften der neuen Prod. betrifft, so kann im Allgemeinen gesagt werden, dafs sämtliche hydroxylierte Leukoverbb. und auch sämtliche Hydroxyl- und Amidoleukoverbb. in den Alkalien und in den Schwefelalkalien gleich ll., während die Amidoleukoverbb. nur in den Schwefelalkalien und SS. löslich sind. (Patentbl. 21. 75. DRP. 106823. 27/6. 96.)

Peter Schneider, Düsseldorf, *Maschine zur Gewinnung von Essiggeist aus Holzsägemehl.* Holzsägemehl wird unter Gewinnung von Holzessig etc. in drehbar gelagerten beweglichen Cylindern mit feststehenden Stirnwandungen trocken destilliert. Auf seiner durchgehender Welle sitzen Flügelschrauben u. Schnecke, welche der Bewegung des Cylinders entgegenlaufen. (Patentbl. 21. 29. DRP. 107224. 26/9. 97.)

Schlufs der Redaktion: den 12. März 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 14. 4. April.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, *Siebenter Jahresbericht der Kommission für Atomgewichte. Veröffentlichte Resultate von 1899.* Bei Aufstellung untenstehender Atomgewichtstabelle wurden folgende Bestimmungen berücksichtigt: Für *Bor* GAUTIER (Ann. Chim. Phys. [7] **18**. 352; C. **99**. II. 1042. 1092).

Calcium, F. W. RICHARDS, nach einer noch nicht veröffentlichten, aber in der August-Sitzung der American Association for the Advancement of Science vorgetragenen Arbeit, derzufolge das Atomgewicht des Calciums aus dem Verhältnis $CaCl_2 : 2AgCl$ sich in fünf Verss. im Mittel zu 40,126 (O = 16) ergab.

Cer, GOTTHOLD KÖLLE, Inaug.-Diss. Zürich 1898: „Beiträge zur Kenntnis des Cers". Danach wurde zur Bestimmung des Atomgewichtes aus Cerit gewonnenes, mit grofser Sorgfalt gereinigtes und spektroskopisch geprüftes Material verwendet; dieselbe geschah durch Überführung des Cersulfats in Cerdioxyd durch Glühen. Dabei ergab sich im Mittel aus acht Bestimmungen das *Atomgewicht des Cers* 138,81, nahezu übereinstimmend mit dem Wert von WOLF. KÖLLE erhielt ein rein weifses Cerdioxyd u. betrachtet die gefärbten Präparate früherer Unterss. als unrein. Jodometrische Bestimmungen bekannter Mengen Cerdioxyd gaben nur bei Verwendung des neubestimmten Wertes gute Zahlen.

Kobalt, RICHARDS und BAXTER (Proc. Americ. Acad. **34**. 351; **35**. 61; C. **99**. II. 606. 1045).

Kupfer-, Silber, elektrochemische Äquivalentzahlen, RICHARDS, COLLINS u. HEIMROD (Proc. Americ. Acad. **35**. 123). Danach wurde Kupfer im Vergleich mit Silber- und Kupfervoltametern unter wechselnden Bedingungen niedergeschlagen, und es ergab sich im Mittel aus sechs Bestimmungen Cu = 63,563. Da das Silbervoltameter um 0,081% zu hohe Zahlen gab, bedurfte dieser Wert einer Korrektion und ergab dann Cu = 63,598—63,615.

Molybdän, AD. VANDENBERGHE (Acad. Roy. des Sciences, Mémoires couronnés, [4] **56**. 1898). Dieser Bestimmung des Atomgewichtes des Molybdäns wurde von der Belgischen Akademie der Wissenschaften ein besonderer STAS-Preis zuerkannt. — VANDENBERGHE führt Molybdändibromid durch Reduktion im Wasserstoffstrom in metallisches Molybdän über und führt an dem so gewonnenen Material durch Oxydation zu MoO_3 mit reiner Salpetersäure die Atomgewichtsbestimmung aus. Das MoO_3 wurde bei 350—400° getrocknet und im Sauerstoffstrom erkalten gelassen. Es ergab sich als Mittel aus sechs Bestimmungen Mo = 96,069 (O = 16).

Nickel, RICHARDS und CUSHMAN (Proc. Americ. Acad. **34**. 327; C. **99**. II. 14).

Palladium, HARDIN (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 943; C. **99**. II. 1096).

Radium, CURIE (Chem. News **80**. 793; C. **1900**. I. 4).

Stickstoff, DEAN (Chem. News **80**. 279; C. **1900**. I. 89).

Wolfram, G. E. THOMAS (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 373; C. **99**. I. 1102) und W. L. HARDIN (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1017; C. **99**. II. 1096).

	H = 1	O = 16		H = 1	O = 16
Aluminium . . .	26,9	27,1	Nickel	58,25	58,70
Antimon	119,5	120,4	Niob	93,0	93,7
Argon	?	?	Osmium	189,6	191,0
Arsen	74,45	75,0	Palladium . . .	106,2	107,0
Barium	136,4	137,4	Phosphor . . .	30,75	31,0
Beryllium . . .	9,0	9,1	Platin	193,4	194,9
Blei	205,36	206,92	Praseodym . . .	139,4	140,5
Bor	10,9	11,0	Quecksilber . .	198,5	200,0
Brom	79,34	79,95	Rhodium . . .	102,2	103,0
Cäsium	131,9	132,9	Rubidium . . .	84,75	85,4
Calcium	39,8	40,1	Ruthenium . . .	100,9	101,7
Cerium	138,0	139,0	Samarium . . .	149,2	150,3
Chlor	35,18	35,45	Sauerstoff . . .	15,88	16,0
Chrom	51,7	52,1	Scandium . . .	43,8	44,1
Eisen	55,6	56,0	Schwefel . . .	31,83	32,07
Erbium	164,7	166,0	Selen	78,6	79,2
Fluor	18,9	19,05	Silber	107,11	107,92
Gadolinium . .	155,8	157,0	Silicium	28,2	28,4
Gallium	69,5	70,0	Stickstoff . . .	13,93	14,04
Germanium . .	71,9	72,5	Strontium . . .	86,95	87,60
Gold	195,7	197,2	Tantal	181,5	182,8
Helium	?	?	Tellur	126,5	127,5 (?)
Indium	113,1	114,0	Terbium	158,8	160
Iridium	191,7	193,1	Thallium . . .	202,61	204,15
Jod	125,89	126,85	Thorium	230,8	232,6
Kadmium . . .	111,55	112,4	Thulium	169,4	170,7
Kalium	38,82	39,11	Titan	47,8	48,15
Kobalt	58,55	59,0	Uran	237,8	239,6
Kohlenstoff . . .	11,9	12,0	Vanadin	51,0	51,4
Kupfer	63,1	63,6	Wasserstoff . . .	1,000	1,008
Lanthan	137,6	138,6	Wismut	206,5	208,1
Lithium	6,97	7,03	Wolfram . . .	182,6	184
Magnesium . . .	24,1	24,3	Ytterbium . . .	171,9	173,2
Mangan	54,6	55,0	Yttrium	88,3	89,0
Molybdän . . .	95,3	96,0	Zink	64,9	65,4
Natrium	22,88	23,05	Zinn	118,1	119,0
Neodym	142,5	143,6	Zirkon	89,7	90,4

(Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 70—80. Februar. [15/1.].) Ruff.

Richard Lorenz und **H. Wehrlin**, *Zur Kochsalzzerlegung*. Mit dem von Wehrlin (Z. f. Elektrochemie **3**. 450; C. **97**. I. 1085) beschriebenen App. wurde die Elektrolyse der Chlornatriumlsgg. bei ruhenden u. bewegten Elektrolyten untersucht. Es wurde die Kochsalzlsg. mit verschiedenen Geschwindigkeiten zwischen den Elektroden vorbeigeführt u. die Zus. der entwickelten Gase u. der elektrolysierten Lauge ermittelt. Gleichzeitig wurde am Galvanometer beobachtet: die Klemmenspannung während der Elektrolyse, die gesamte Gegenspannung (Polarisation) nach dem Ausschalten des Stromes, die einzelnen Spannungen der Anode u. der Kathode während der Elektrolyse gegen eine Hilfselektrode unter Berücksichtigung der Stromstärke u. des Widerstandes im Elektrolyten, und die Polarisation der Anode u. Kathode gegen eine Hilfselektrode beim Ausschalten des Stromes. Besondere Versuche wurden über den Einfluſs der Platinierung der Elektroden, sowie der Verwendung von Anoden aus verschiedenem Material angestellt. Starke Verminderung des Gasdruckes über den Elektrolyten hatte keinen deutlich hervortretenden Einfluſs auf das Ergebnis. Es wurden die bei der Elektrolyse erhaltenen Einzelpotentiale kontrolliert durch Messung

der elektromotorischen Kräfte, welche Gase — Chlor, Wasserstoff, Sauerstoff — an den benutzten Elektroden gegen solche Lsgg. haben, die bei der Elektrolyse entstehen.

Das Gesamtergebnis der sehr zahlreichen Unters. läſst sich dahin zusammenfassen, daſs der primäre anodische Vorgang in neutraler u. in alkalischer Lsg. immer die Hypochloritbildung aus Chlor u. Natronlauge ist. Ihm entspricht die stets vorhandene Chlorpolarisation an der Anode. So lange die elektrolytische Gegenspannung der Anode die Polarisationsspannung nicht wesentlich überschreitet, wird nur wenig Chlorat gebildet. Die Chloratbildung findet statt entsprechend dem Überschuſs der elektrolytischen Gegenspannung über die Polarisationsspannung. Darin erblicken die Vff. einen Beweis für die Ansicht von Wohlwill, wonach das Chlorat durch die Entladung der Hydroxylionen gebildet wird. — Die Verss. der Vff. wurden wie die von Förster mit endlichen Stromstärken, und wie die von Wohwill unter Benutzung „galvanometrischer Methoden" durchgeführt. Auch in den Resultaten scheinen sie eine Brücke zwischen beiden Auffassungen zu bilden. (Z. f. Elektrochemie **6**. 389—92. 408—10. 419—28. 437—41. 445—52. 461—64. 25/1.—8/3. Zürich.) Bodländer.

J. Livingstone R. Morgan, *Die elektrolytische Abscheidung von Messing.* Die vorliegende Abhandlung enthält eine theoretische Betrachtung des genannten Prozesses, aus der hervorgehen soll, daſs aus der Theorie allein, d. h. unter gebührender Berücksichtigung des elektrolytischen Lösungsdruckes der verschiedenen Metalle verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber und des osmotischen Gegendruckes der entsprechenden Metallionen, sowie durch einige wenige einfache Verss. die geeignete Zus. der Lsgg. ermittelt werden kann, aus denen eine bestimmte Legierung sich abscheiden läſst. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 93—99. Februar. [19/1.] Columbia University.) Ruff.

H. T. Barnes, *Über die Umwandlung von Hepta- und Hexahydrat vom Zinksulfat in der Clarkzelle.* Die Mitteilungen bilden eine Ergänzung der früheren und unvollständigeren (Proceedings Roy. Soc. **62**. 150; C. **97**. II. 1067). Auſser der mit der obigen Umwandlung verknüpften Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur hat der Vf. gefunden, daſs oberhalb 35° eine bisher nicht beobachtete Änderung des Systems stattfindet, welche anscheinend mit einer vermehrten, resp. beschleunigten Zers. des Merkurosulfats zusammenhängt. Möglicherweise ist die Erscheinung zur Aufklärung für die Thatsache heranzuziehen, daſs sich aus Löslichkeitsbestimmungen die Lage des Umwandlungspunktes um 1° höher ergiebt.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit (g des Sulfats in 100 g Lösung) von der Temperatur kann durch folgende Formeln dargestellt werden: Für das Heptahydrat $p = 29{,}5 + 0{,}270\,t + 0{,}00068\,t^2$ zwischen 0 und 39°, für das Hexahydrat von 40° an: $p = 41{,}35 + 0{,}210\,t + 0{,}0007\,t^2$. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 1—20. 8/3. [23/11. 1899.] Mac Gill University.) Böttger.

H. C. Pease, *Das elektrochemische Äquivalent des Kohlenstoffs.* Es wurde der Verlust einer Kohleanode beim Elektrolysieren von geschmolzenem Kaliumhydroxyd mit Strömen von 1—3,17 Ampère während 1,5—5 Stunden nach sorgfältigem Auswaschen u. Trocknen des zerkleinerten Materials bestimmt. Aus den zwischen 3,14 u. 3,66 schwankenden Werten zieht der Vf. den Schluſs, daſs das wahre Äquivalent 3,0 sei, übereinstimmend mit den Coehn'schen Bestimmungen in Schwefelsäure. Auf mechanische oder chemische Verluste, welche unabhängig vom Strome sind, ist bei Bestimmung der Werte nicht Rücksicht genommen. (The Journ. of Physial Chem. **4**. 38—40. 8/3. [Juni 1897.] Cornell University.) Böttger.

R. J. Strutt, *Über die Entladung der Elektrizität durch Argon und Helium.* Hittorf und Warburg haben gezeigt, daſs, wenn ein beständiger Strom durch ein

Gas geht, die Potentialdifferenz zwischen der Kathode u. dem aufserhalb des negativen Glimmlichtes befindlichen Raum konstant ist, und unabhängig von dem Strom und dem Druck. Dieser Kathodenabfall ist für jedes Gas verschieden. Bei Helium wurde er vom Vf. zu 226 bestimmt, während WARBURG für Stickstoff 230 Volt gefunden hat. Im Argon boten sich der Unters. besondere Schwierigkeiten, weil das Lichtbüschel von der Anode über die Kathode hinausragt. Es gelang, diese Schwierigkeit durch Anwendung breiter Kathoden zu umgehen. Der Kathodenabfall beträgt 167 Volt. Bei Anwendung von Aluminiumelektroden sinkt er auf 100 Volt. Auch für Wasserstoff hat WARBURG gefunden, dafs der Kathodenfall bei Kupfer-, Zink-, Eisen- und Platinelektroden konstant 300, bei Aluminium- u. Magnesiumelektroden weit kleiner — 180 und 160 Volt — ist. Man kann den Übergang zwischen dem roten und dem blauen Glühlicht im Argon gut zeigen, wenn man eine Leydener Flasche durch eine Drahtspirale entläd, innerhalb welcher sich eine das Gas enthaltende Kugel befindet. Bei hohem Gasdruck oder schwacher Entladung tritt das rote Licht, bei niedrigem Gasdruck oder starker Entladung das blaue Licht auf. Durch Variierung des Gasdruckes oder Entladung kann man beide Arten neben einander erhalten, wobei das blaue Licht sich an der Peripherie, das rote im Zentrum befindet.

Es wurde die Leitfähigkeit untersucht, welche Helium durch Röntgenstrahlen erhält. Nimmt man an, dafs alle Gasionen die Ladung gleich schnell transportieren, so ergiebt die Feststellung der Grenze des Stromes, oberhalb welcher er bei konstanter Strahlung und steigender Potentialdifferenz nicht zunimmt, die Geschwindigkeit, mit der durch die Strahlen ein Gas ionisiert wird. Vergleichende Versuche mit Luft u. mit Helium ergaben, dafs die Ionisationsgeschwindigkeit des Heliums das 0,44-fache von der der Luft ist. Das kann nicht mit der Einatomigkeit zusammenhängen, da Quecksilberdampf nach THOMSON und RUTHERFORD weit mehr als Luft ionisiert wird. (Philos. Mag. [5] **49**. 293—307. März. Cambridge.) BODLÄNDER.

J. M. Eder u. **E. Valenta**, *Normalspektren einiger Elemente zur Wellenlängenbestimmung im äufsersten Ultraviolett.* Die Abhandlung enthält die Bestimmungen der Wellenlängen der Linien des ultravioletten Funken-, resp. Bogenspektrums vom Eisen, Kupfer, Aluminium, Gold, Zink, Kadmium, Blei, Thallium u. Antimon. Das Mefsbereich ist für die einzelnen Metalle verschieden, aber bewegt sich bis $\lambda = 1850$. — Die mit $\lambda = 1929$ bezeichnete SCHUHMANN'sche Siliciumlinie ist dem Aluminiumspektrum einzureihen. Die Ergebnisse sind durch Spektrumphotographien mittels des Quarzapparates, resp. mit dem grofsen Gitter dargestellt. Bei der Prüfung erwies sich die von HARTMANN zur Berechnung der Wellenlängen im Prismenspektrum aufgestellte Interpolationsformel für kleine Spektralbezirke als genügend. Aufser den erwähnten Spektren ist das Funkenspektrum des Calciums reproduziert. (Denkschrift der mathemat.-naturw. Klasse d. Kaiserl. Akademie d. Wissenschaften Wien. 1—24. 1899.) BÖTTGER.

Th. Salzer, *Zu meiner Krystallwassertheorie.* (II. Mitteilung.) Vf. bringt eine Anzahl neuer Beobachtungen über Krystallwasserverhältnisse bei Calciumsalzen (zum Teil von **Tschunkur** ausgeführt). 1. Malonsaures Calcium und seine Homologen. *Calciummalonat*, $CaC_3H_2O_4 + 4H_2O$, giebt, bei niederer Temperatur gewonnen, im Exsikkator $^2/_3$ des W. ab; bei 40° gewonnen verliert es $^3/_4$ des W. bei 80°. $CaC_3H_2O_4 + 2H_2O$, bei 15—20° gewonnen (TSCHUNKUR). Beide Salze zeigen dieselbe Löslichkeit. Das ganz entwässerte Salz ist in W. ll., die Lsg. scheidet beim Stehen wieder wasserhaltiges Salz ab. — *Methylmalonsaures Calcium*, $Ca_2(C_4H_4O_4)_2 + 4H_2O$. Das entwässerte Salz ist in W. ll. — *Äthylmalonsaures Barium* ist in W. ll., das durch Erwärmen der Lsg. hergestellte Salz, $BaC_5H_6O_4 + {}^1/_2H_2O$, ist unl. in W. — *n-Propylmalonsaures Calcium*, $CaC_6H_8O_4 + 2H_2O$; amorpher Nd., aus der

Lsg. in Salzsäure durch NH_3 niedergeschlagen. — *n-Butylmalonsaures Calcium*, $CaC_7H_{10}O_4 + 2H_2O$; amorpher Nd., verliert das W. bei 110°. — *Dimethylmalonsaures Calcium*, $CaC_5H_6O_4 + 3H_2O$; Nadeln, in W. ll.; zers. sich bei 160°. — *Methyläthylmalonsaures Calcium*, $CaC_6H_8O_4 + 3H_2O$; Nadeln, ll. in W. Der mit der Theorie des Vf.'s nicht stimmende Wassergehalt des propyl- u. butylmalonsauren Salzes ist vielleicht auf ihre amorphe Beschaffenheit zurückzuführen. — Die Konstitution der *Trimethylencarbonsäure* von PERKIN wird erhärtet dadurch, dafs ihr Ca-Salz, analog den Salzen anderer Polymethylenderivate, viel W. ($6H_2O$) enthält, während die echte *Vinylessigsäure* als Abkömmling der Essigsäure nur 1 und $2H_2O$ bindet (vgl. FICHTER u. KRAFT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2799; C. **99**. II. 1017).

2. Beweise für das Bestehen weiterer trimolekularer Salze. *Propylitakonsaures Barium*; der Wassergehalt pafst nach FITTIG am besten zu $3(BaC_8H_{10}O_4) + 4H_2O$. — *Dimethylfumarsaures Calcium*, $CaC_6H_6O_4 + 2H_2O$, verliert nach FITTIG bei höherer Temperatur $^2/_3$ des W., der Rückstand ist dann $3CaC_6H_6O_4 + 2H_2O$.

3. *o-Brombenzoësaures Calcium* ist der Regel des Vf.'s entsprechend $Ca(C_7H_4BrO_2)_2 + 2H_2O$; mkr. Nadeln (RAHLIS, LIEBIG's Ann. **198**. 106 hatte $3H_2O$ gefunden); beim Erhitzen über 150° tritt Zers. ein.

4. *p-Brombenzoësaures Calcium*, $Ca(C_7H_4BrO_2)_2 + 3H_2O$; feine Nadeln aus dem Ammoniumsalz durch $CaCl_2$-Lsg.; zwl.; verliert bei gelinder Wärme $2H_2O$, über 100° noch $1H_2O$. Durch Verdunsten der wss. Lsg. auf dem Wasserbade entstehen Täfelchen, $Ca(C_7H_4BrO_2)_2 + 1H_2O$. (J. pr. Chem. [2] **61**. 157—65. 22/2. [November 1899.] Worms.) RASSOW.

Th. Salzer, *Über Schmelzpunktregelmäfsigkeiten.* Der vom Vf. aus Analogie geschlossene F. 111° für *Methylbernsteinsäure* (vgl. J. pr. Chem. [2] **57**. 506 u. 511) ist von BONE u. SPRANKLING (J. Chem. Soc. London **75**; C. **99**. II. 610) gefunden worden. Die erwarteten Regelmäfsigkeiten bei den FF. der Malonsäuren werden sich nicht bestätigen, weil bei diesen SS. F. und Zers. fast zusammenfallen. Den F. der *Malonsäure* fand Vf. zu 136,5°. Den frühen Beginn der Zers. beobachtet man besser bei Verwendung gröfserer Mengen Substanz und Einlegen von etwas Platindraht in das Röhrchen. *Isopropylmalonsäure*, F. 87°; Zers. bei 120°. *Methyläthylmalonsäure*, Zers. beim F. 118° im Gegensatz zur *Dimethylmalonsäure*, die bis gegen 200° beständig ist. — *n-Propylbernsteinsäure*, F. 95,0°. Calciumsalz, $CaC_7H_{10}O_4 + 2H_2O$. — Vf. weist auf ähnliche Regelmäfsigkeiten wie bei den Alkylbernsteinsäuren hin, die sich bei den Aniliden, den Estern der p-Oxybenzoësäuren und den Golddoppelsalzen mancher Basen finden. (J. pr. Chem. [2] **61**. 165—68. 22/2. [November 1899.] Worms.) RASSOW.

O. Boudouard, *Numerische Gesetze der chemischen Gleichgewichte.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 137—41. 5/3. — C. **1900**. I. 452.) HESSE.

Ponsot, *Bemerkungen über die Kryoskopie der Rhamninose und der Rhamninotrionsäure.* Vf. hat bereits bei früheren Arbeiten darauf aufmerksam gemacht, dafs bei der Anwendung von verschiedenen Lösungsmitteln bei der Kryoskopie für einen und denselben Körper nicht immer dasselbe Molekulargewicht gefunden wird, und dafs man einen sehr veränderlichen Erniedrigungskoeffizienten finden kann. Die Messungen von TANRET (S. 251) bieten wieder zwei Beispiele dafür, dafs der Erniedrigungskoeffizient mit der Konzentration sich ändert. TANRET hat nur bei einer Konzentration von 1% gemessen. Es scheint aus diesen Messungen sich zu ergeben, dafs bei geringeren Konzentrationen kleinere molekulare Erniedrigungen erhalten worden wären. Dieses sollte experimentell geprüft werden. Man sollte überhaupt bei den Molekulargewichtsbestimmungen sich nicht mit einem Versuch begnügen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 145—47. 5/3.) HESSE.

W. N. Hartley und **J. J. Dobbie**, *Spektrographische Studien über Tautomerie. Die Absorptionskurven der Dibenzoylbernsteinsäureester.* KNORR (LIEBIG's Ann. **293**. 70; C. **96**. II. 1019) beschreibt drei Varietäten des Dibenzoylbernsteinsäureesters. Zwei derselben zeigen genau gleiche chemische Rkk., weichen aber in Löslichkeit, F. und anderen physikalischen Eigenschaften voneinander ab. KNORR hält dieselben für stereoisomere Modifikationen der „Keto"-Form des Esters. Der dritte Ester unterscheidet sich von den ersten beiden sowohl in seinen chemischen, wie physikalischen Eigenschaften u. wird von KNORR als eine der drei möglichen stereoisomeren Modifikationen des „Enol"-Esters oder als ein Gemisch aller drei angesehen. Diese aus rein chemischen Gründen gefolgerten Schlüsse werden jetzt durch die spektrographische Unters. bestätigt. Stereoisomere zeigen keine Differenzen in den Kurven der molekularen Schwingungen in bezug auf die Absorptionspektra, während konstitutionsverschiedene Verbb. verschiedene Spektra geben. Thatsächlich gab der Enolester ein Spektrum, des von denen der Ketoester völlig verschieden war, während die Spektra der Ketoester unter einander vollkommen übereinstimmten. Der Enolester zeigt gröfsere Absorption, als der Ketoester, und das Absorptionsband liegt an völlig anderer Stelle. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 57—58. 7/3.) POSNER.

W. N. Hartley und **J. J. Dobbie**, *Die Kurven der molekularen Schwingungen des Benzantialdoxims und Benzsynaldoxims.* Benzantialdoxim u. -synaldoxim geben identische Kurven der molekularen Schwingungen. Es wurden ätherische Lsgg. beider Körper untersucht. Eine 25 mm dicke Schicht einer Lsg. von einem Milligrammmolekül in 100 ccm reinem Ä. absorbierte alle Strahlen jenseits $1/\lambda$ 3323 ($\lambda = 3009$). In einer Schicht von 1 mm zeigt die Lsg. von einem Milligrammmolekül in 500 ccm Ä. ein kontinuierliches Spektrum bis $1/\lambda$ 3638 ($\lambda = 2748$). Ein Absorptionsband erscheint zwischen $1/\lambda$ 3638 ($\lambda = 2748$) u. $1/\lambda$ 4321 ($\lambda = 2314$) u. ist noch bei 1 mm-Schichtdicke bei einer Lsg. von einem Milligrammmolekül in 2500 ccm Ä. sichtbar. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 58. 7/3.) POSNER.

Louis Kahlenberg, *Über die Beziehung des Geschmackes saurer Salze zu ihrem Dissociationsgrade.* Die Absicht des Vf.'s war es, zu prüfen, ob sich aus der Geschmacksempfindung, hervorgerufen von Lsgg. saurer Salze zweibasischer SS., wie Oxal-, Malon-, Bernstein-, Äpfel-, Wein-, Fumar-, Maleïn- und Citronensäure, durch Vergleich mit derselben Eigenschaft verdd. Mineralsäuren etwas über den Zerfall dieser Stoffe unter B. von H-Ion aussagen läfst. Der Umstand, dafs solche Lsgg. noch sauer schmecken, welche auf Grund anderer Beobachtungen das H-Ion in erheblich geringerer Konzentration enthalten als der an starken Mineralsäuren ermittelten unteren Grenze der Wahrnehmbarkeit entspricht, bringt den Vf. zu der Vermutung, dafs das Anion HAc′ auch sauer schmeckt. Der Vf. hält die Deutung des Geschmackes saurer Salze vom Standpunkte der elektrolytischen Dissociationstheorie selbst für unzulänglich. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 33—37. 8/3. [1/12. 1899.] Laboratory of Physical Chemistry. University of Wisconsin.) BÖTTGER.

A. Ladenburg und **C. Krügel**, *Über die Messung tiefer Temperaturen.* Die Vff. haben ihre früheren Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1818; C. **99**. II. 241) kontrolliert u. ergänzt. Bei der Ermittelung der in der Tabelle zusammengestellten Werte dienten als feste Punkte zur Aichung der Instrumente die Kpp. von Äthylen und flüssiger Luft, sowie der Sublimationspunkt der festen Kohlensäure. Die Temperatur *t* liefs sich aus der Gleichung:

$$t = -22{,}9049x + 1{,}07753x^2 - 0{,}18351x^3$$

berechnen, in welcher x die Millivoltzahlen bedeutet. Die Richtigkeit der Gleichung ergiebt sich daraus, dafs der Kp. von aus Zinkmethyl entwickeltem Methan zu —162°

gefunden u. zu 161,95° berechnet wurde; der F. des Äthers wurde am Wasserstoffthermometer zu 113,6° gefunden, während die beobachtete Voltzahl —113,1° berechnen läfst.

Substanz	Millivolt	Kp. Grade	Druck mm	Millivolt	F. Grade
Sauerstoff . . .	7,33	—182,2	745,0	—	—
Stickoxyd . . .	6,15	—142,8	757,2	6,4	—150,5
Ammoniak . . .	—	—	—	3,53	— 75,5
Salzsäure[1]) . . .	3,87	— 83,1	755,4	5,03	—111,3
Bromwasserstoff .	3,19	— 68,1	755,4	4,0	— 86,13
Jodwasserstoff . .	1,70	— 36,7	751,7	2,4	— 51,3
Schwefelwasserstoff	2,83	— 60,4	755,2	3,88	— 82,9
Methan	6,75	—162	751,0	—	—
Äthan	3,91	— 84,1	749,0	7,5	—172,1
Propylen	2,25	— 48,2	749,0	bleibt flüssig	
Trimethylen . . .	etwa 1,55	etwa —34	749,0	5,6	—126,6
	Sublimiert:				
Acetylen	3,84	— 82,4	—	—	—
Toluol	—	+110	—	4,3	— 93,2
Äthylbenzol . . .	—	+135—136	—	4,3	— 93,2
Mesitylen	—	+164	—	etwa 2,7 cm	— 57,5
Cymol	—	—	—	3,44	— 73,5
Chlormethyl . . .	—	—	—	4,7	—102,9
Bromäthyl . . .	—	—	—	5,2	—115,8
Jodäthyl	—	—	—	5,0—5,1	—110,6–113,1
Methylalkohol . .	—	—	—	4,33	— 93,9
Äthylalkohol . .	—	—	—	5,05	—111,8
Äther	—	—	—	5,1	—113,1
Aldehyd	—	—	—	5,38	—120,6
Aceton	—	—	—	4,33	— 93,9
Glykol	—	—	—	0,7	— 15,6
Ameisens. Methyl .	—	+32—33	—	4,6	—100,4
Essigester . . .	—	—	—	3,84	— 82,4
Äthylamin . . .	—	19—20	—	3,9	— 83,8

[1]) Vgl. ESTREICHER, Z. physik. Ch. **30**. 605.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 637—38. 12/3. [Oktober 1899.] Breslau.) STELZNER.

Anorganische Chemie.

Edward W. Morley, *Sind weitere Untersuchungen nötig zur Bestimmung des Atomgewichtes des Sauerstoffs?* (Vortrag, gehalten vor der Generalversammlung der amerikanischen chemischen Gesellschaft zu New-Haven, Conn.) Vf. zeigt an der Hand der geschichtlichen Entw. der Atomgewichtsbestimmung des O, dafs man allen Grund hat, zu bezweifeln, dafs der jetzt angenommene Wert seines Verhältnisses zu H dem wahren Wert mit hinreichender Genauigkeit entspricht, in der Hoffnung, dadurch zu neuer experimenteller Unters. und Diskussion der Frage anzuregen. — Der gegenwärtig angenommene Wert ist nur auf eine chemische Verb. — das W. — und auf zwei Bestimmungsmethoden basiert, nämlich derjenigen zur Bestimmung der Dichte der beiden Gase und derjenigen zur Bestimmung ihrer gegenseitigen volumetrischen Beziehung. Wünschenswert wäre deshalb eine Wiederholung der nur von einem einzigen Forscher so ausgeführten Totalsynthese des Wassers, dafs H, O und H_2O gewogen werden, ferner die Neubestimmung der Dichte des H 1. durch Wägung als Palladiumwasserstoff und Messung des daraus entwickelten

Gases ohne Verwendung von Absperrhähnen, 2. durch direkte Wägung nach REGNAULT, wobei die Tension des Hg-Dampfes durch Kühlung mit flüssiger Luft auf ein Minimum beschränkt wird; auch die volumetrischen Beziehungen der sich verbindenden Gase bedürfen erneuter exakter Bestimmung, da einzelne Resultate der beiden vorliegenden Bestimmungsreihen um $^1/_{200}$ voneinander abweichen. Der Vf. schlägt außerdem vor, das Verhältnis von Natrium zu H durch Zers. von H_2O und dasjenige von Cl zu H durch Vereinigung der Gase zu bestimmen, u. glaubt, innerhalb dieser Versuchsreihen eine Annäherung der Resultate von $^1/_{5000}$ bis $^1/_{10000}$ voraussagen zu können. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22.** 51—61. Februar. New-Haven.) RUFF.

Lord Rayleigh, *Über die Zähigkeit des Argons bei verschiedenen Temperaturen.* Die Abhängigkeit der inneren Reibung eines Gases von der Temperatur könnte einen Aufschluſs über das Gesetz geben, nach welchem die Moleküle bei ihrem Zusammenstoſs auf einander wirken. Wenn die Moleküle erst bei einer gewissen Annäherung auf einander wirken und dann sich unendlich abstoſsen, müſste die Zähigkeit nach MAXWELL der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional sein. Erfolgt aber die Abstoſsung umgekehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung, so müſste die Zähigkeit der absoluten Temperatur proportional sein. Die Beobachtungen an Luft, Wasserstoff u. anderen Gasen, haben weder das eine, noch das andere Verhältnis ergeben. Es schien möglich, daſs Argon als einatomiges Gas einfachere Verhältnisse zeigen würde. Die Versuche des Vf.'s wurden so ausgeführt, daſs die Zeit gemessen wurde, welche das Gas brauchte, um bei verschiedenen Temperaturen eine Kapillare zu passieren. Es ergaben sich für das Verhältnis der Zähigkeiten μ_1 und μ, bei den absoluten Temperaturen Θ_1 und Θ, die Beziehung $\mu_1 : \mu = (\Theta_1 : \Theta)^n$, worin n folgende Werte hat:

Luft	Sauerstoff	Wasserstoff	Argon
0,754	0,782	0,681	0,815

Auch bei Argon hat also n weder den Wert 0,5, noch 1,0. (Proc. Royal Soc. London **64.** 68—74. 3/3. [18/1.*].) BODLÄNDER.

M. van Breukeleveen und **A. ter Horst,** *Die Verbindungen von Kohlenoxyd mit Eisen und ihre Wichtigkeit für die Technik des Wassergases.* In einer niederländischen Fabrik von nicht carburiertem Wassergas beobachtete man bei der Verwendung desselben das Abscheiden einer braunen M. auf den Glascylindern, die Vff. als Eisenoxyd erkannten. Ähnliche Beobachtungen hatten schon BERTHELOT, ROSCOE u. SCUDDER, sowie STRACHE u. DICKE gemacht. Vff. stellten nähere Vers. an, einmal mit dem technisch gewonnenen Wassergas *a*, zweitens mit einem von ihnen selbst künstlich bereiteten Gasgemisch *b*. Dabei ergab sich:

	Wassergas *a*	Gasgemisch *b*	Volumprozente
Kohlensäure . . .	4,6	2,8	„
Sauerstoff	0,7	1,2	„
Kohlenoxyd	37,7	33,1	„
Wasserstoff	48,0	57,7	„
Methan	2,0	—	„
Stickstoff	7,0	5,2	„

I. Wassergas verunreinigt sich in Berührung mit Eisen, bei gewöhnlicher Temperatur und atmosphärischem Druck, mit einer flüchtigen Eisencarbonylverb. infolge der Einw. von Kohlenoxyd auf Eisen.

II. Diese Eisenverb. kann sich aber nicht, wie STRACHE annimmt, in dem Gasapp. bilden, weil bei der dort herrschenden hohen Temperatur die Verb. sich zers. müfste, vielmehr nur, wie schon DICKE behauptet, in den eisernen Leitungsröhren.

Die von STRACHE u. DICKE empfohlenen Abwehrmafsregeln — Reinigung des Gases durch H_2SO_4, Teeren der Röhren — halten Vff. für unpraktisch; vielleicht eignet sich $KMnO_4$, das in Laboratoriumsverss. sich bewährt hat, auch im Grofsen. Vff. hoffen, darüber, sowie auch über die Zers. der Eisencarbonylverb. durch Erhitzung über dem KERN'schen Gasbrenner bald bestimmte Angaben machen zu können. Zum Schlufs teilen Vff. noch mit, dafs in den Wintermonaten das Auftreten der Eisenverb. fast kaum bemerkt wurde, und das ist leicht zu erklären, weil bei dem gröfseren Gasverbrauche im Winter die Berührung des Gases mit dem Eisen der Röhren nur kurze Zeit dauert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 27—31. 8/3. [Januar.] Delft-Rotterdam.) ROTH.

A. de Schulten, *Darstellung von Jodkalium- und Jodammoniumcarnalliten.* Wird eine Lsg. von 8 g KJ und 200 g $MgJ_2 + 6H_2O$ im Vakuum verdunstet, so erhält man *Jodkaliumcarnallit*, $KJ \cdot MgJ_2 + 6H_2O$, flache, hygroskopische Prismen, D^{15}. 2,547. — *Jodammoniumcarnallit*, $NH_4J \cdot MgJ_2 + 6H_2O$, entsteht, wenn eine Lsg. von 15 g NH_4J und 125 g $MgJ_2 + 6H_2O$ im Vakuum eingedunstet wird, hygroskopische Prismen, D^{15}. 2,346. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 158—59. 5/3.) HESSE.

E. Divers und **T. Haga**, *Kaliumnitritohydroximidosulfat und die Nichtexistenz der Dihydroxylaminderivate.* Kaliumnitrit bildet krystallinische Verbb. mit den n., $^2/_3$ n. u. $^5/_6$ n. Kaliumhydroximidosulfaten, die alle leicht durch Lsgg. von Kaliumnitrit mit und ohne Kaliumhydrat umkrystallisierbar sind. Ihre Formeln sind: $KNO_2 \cdot 2K_2NS_2O_7 \cdot 4H_2O$; $KNO_2 \cdot K_2HNS_2O_7$; $7KNO_2 \cdot 2K_5H(NS_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$; $3KNO_2 \cdot K_5H(NS_2O_7)_2 \cdot H_2O$; $7KNO_2 \cdot 3K_5H(NS_2O_7)_2$. Eines dieser Salze ist von RASCHIG als *Dikaliumdihydroxylaminmonosulfonat*, $KSO_3N(OH)(OK)$, das andere als die Anhydroverb. desselben mit *Kaliumdihydroxylaminmonosulfonat*, $(OH)(SO_3K)N \cdot O \cdot N(OK)(SO_3K)$, beschrieben worden. Die nach RASCHIG's Angaben erhaltenen Salze waren identisch mit den Verbb. aus Nitrit mit $^5/_6$ und $^2/_3$ n. Hydroximidosulfat, sind also $3KNO_2 \cdot K_5H(NS_2O_7)_2 \cdot H_2O$ und $KNO_2 \cdot K_2HNS_2O_7$. Die anderen Salze von RASCHIG sind nach Ansicht der Vff. nur unreine Nitritohydroximidosulfate. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 54—55. 7/3.) POSNER.

E. Divers und **T. Haga**, *Identifikation und Konstitution von Fremy's „sulfazotierten Salzen des Kaliums".* Durch Behandlung einer Lsg. von Kaliumnitrit und -hydroxyd mit Schwefeldioxyd erhielt FREMY 1845 eine Reihe von Salzen u. durch ihre Hydrolyse oder Oxydation andere Salze, die alle sulfonierte Derivate der salpetrigen S. sind. Die Konstitution einiger derselben ist unbestimmt geblieben, während andere bei Wiederholungsverss. überhaupt nicht wieder erhalten werden konnten, u. so deren Existenz fraglich war. Die Vff. haben dieselben Resultate erhalten wie FREMY. Sein *Sulfazat* ist Kaliumnitrito-$^2/_3$-n.-hydroximidosulfat, das teilweise durch Alkali in das Normalhydroximidosulfat verwandelt ist. Sein *Sulfazit* ist das Nitrito-$^5/_6$-n.-hydroximidosulfat, dessen Formel in vorstehender Abhandlung gegeben ist. Sein *Metasulfazat* wurde von den Vff. in dünnen Fasern erhalten. Es ist Kaliumnitrito-n.-hydroximidosulfat, gemischt mit etwas Normalhydroximidosulfat. Sein *Metasulfazotat* ist Kaliumnitrito-$^2/_3$-n.-hydroximidosulfat, mit Normalhydroximidosulfat. FREMY's basische und neutrale *Sulfazotate*, *Sulfazidate*, *Sulfammonate* und *Sulfamidate* sind schon bestimmt. Das *Sulfazilat* u. *Metasulfazilat* scheinen die Formeln $ON:(SO_3K)_2$ und $ON:(SO_3K)_2$ zu haben. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 55—56. 7/3.) POSNER.

F. P. Venable, *Die Natur der Änderung von Violett zu Grün in Lösungen von Chromsalzen.* Erwiderung auf WHITNEY's Kritik (S. 398) an Vf.'s gemeinschaft-

lich mit MILLER über diesen Gegenstand ausgeführten Arbeit. — Der von WHITNEY geführte Nachweis, daſs die grünen Lösungen freie Schwefelsäure enthalten, ist zwecklos und giebt keine Erklärung für den Farbenumschlag, da die violetten Lsgg. die gleichen sauren Eigenschaften zeigen. Vf. bezweifelt nicht die Gegenwart freier Säure, schreibt aber die grüne Färbung seinen analytischen Resultaten zufolge der B. eines grünen basischen Chromsalzes, $Cr_4O(SO_4)_4 \cdot SO_4$, zu, bei welcher ein Teil der gebundenen S. in Freiheit gesetzt werden müſste; er drückt dies in folgender Gleichung aus:

$$2K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 + H_2O = 2K_2SO_4 + Cr_4O(SO_4)_4 \cdot SO_4 + H_2SO_4.$$

(Journ. Americ. Chem. Soc. **22.** 111—14. Februar. [22/1.].) RUFF.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften eines Manganperfluorids.* Durch Einw. von Fluor auf Mangan, Manganchlorid und besonders auf Manganjodid wird das *Manganperfluorid*, Mn_2F_6, D. 3,54, erhalten, welches sich beim Erhitzen in Manganfluorür und Fluor spaltet. Aus den verschiedenen Rkk. des Manganperfluorids, welche Vf. ausführlich beschreibt, ergiebt sich, daſs das Perfluorid eine ausgesprochene chemische Affinität zeigt, da der Überschuſs an Fluor, den es im Vergleich zu dem Manganfluorür enthält, sich so verhält, als ob dieser Überschuſs freies Fluor wäre. Mit geringen Mengen W. reagiert das Perfluorid in der Weise, daſs sich ein dunkelgefärbter Nd. und eine rote, allmählich sich rosig färbende Fl. bildet. Bei dieser Zers. entsteht ein Manganfluorür, ein Manganoxydhydrat und HF. Letztere wirkt auf das Oxyd ein. Je nach dem Volum der Flüssigkeit ändert sich das Gleichgewicht der hierbei entstehenden Reaktionen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130.** 622—27. [5/3.*].) HESSE.

E. H. Miller und **J. A. Mathews**, *Eine vorläufige Untersuchung der Kobalticyanide.* Die Vff. stellten in qualitativer Weise die Kobalticyanide fast aller bekannten Metalle her, in der Hoffnung, ihre Resultate für die qualitative oder quantitative Analyse verwerten zu können. Die Verss. wurden so ausgeführt, daſs $^1/_2$ n. Kobalticyankalilsg. zu der $^1/_2$ n. Metallsalzlösung zugesetzt wurde. Gefällt wurden: $AgNO_3$ (weiſs, klumpig); $Hg_2(NO_3)_2$ (weiſs, flockig); $CuSO_4$ (blau); $Bi(NO_3)_3$ (dicht weiſs); $CdCl_2$ (weiſs, amorph); Fe_2Cl_6 (erst grün, bald gelb); $FeSO_4$ (gelblichweiſs); $MnCl_2$ (weiſs); $ZnSO_4$ (dicht weiſs); $CoCl_2$ (rosenrot); $NiCl_2$ (blaugrau). Die Ndd. sind in Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Oxalsäure unl., und werden von fixen Alkalien in normaler Weise zerlegt. — Nur das Bi-Salz ist in Salzsäure ll., verhält sich aber sonst wie die übrigen Ndd. — Ammoniak l. die Ndd. des Cu, Ag, Cd, Zn, Co u. Ni. Die Salze des NH_4, Li, Na, Mg, Ba, Ca, Sr, Pb, Hg'', Sn'', Sn'''', Cr, Al, Pt, Au, Zr, Ti u. Mo geben mit Kobalticyankali keinerlei Ndd. — Die praktische Verwertung der Resultate für die Analyse, deren Möglichkeit zum Schluſs besprochen wird, wird die Vff. noch weiter beschäftigen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22.** 62—69. Februar. [14/1.] Columbia University.) RUFF.

Victor Lenher u. **Hermann A. Loos**, *Über die Zersetzung von Nickelcarbonyl in Lösung.* Vff. beobachteten an Lsgg. von Nickelcarbonyl in Chlf., Aceton, Bzl., Toluol, Methyl- und Äthylalkohol bei längerem Stehen grüne, gelatinöse Ndd., ähnlich denen, die BERTHELOT beim Schütteln von Nickelcarbonyl mit W. erhalten hat. Er schreibt ihre B. dem Einfluſs von Luft und Feuchtigkeit zu und findet z. B. für den in Toluollsg. gebildeten Körper analytische Zahlen, die der Formel $Ni(CO)_4 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ entsprechen; demzufolge faſst er diese Ndd. als Gemenge von Nickelhydroxyd mit Nickelcarbonyl auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22.** 114—16. Febr. [12/1.] Columbia University.) RUFF.

J. A. Fleming, *Über den elektrischen Widerstand des elektrolytischen Nickels.*

Das von SWAN dargestellte Metall hatte bei 0° für den Zentimerwürfel den Widerstand von 6935 CGS u. zwischen 0° u. 100° den mittleren Temperaturkoeffizienten 0,006 18. (Proc. Royal Soc. London **64**. 50—58. 3/3. [14/12.* 1899.].) BODLÄNDER.

L. Vanino und **O. Hauser**, *Notiz über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd.* Beim Überleiten von H_2S über angefeuchtetes oder trockenes PbO_2 erglüht die M., und das Gas verbrennt mit fahlblauer Bleiflamme. Die Rk. ist nicht nur als Vorlesungsversuch geeignet, sondern läfst sich auch zum Entzünden von Explosionsgemischen verwerten. Bringt man z. B. auf mit Wasser vollkommen durchtränkte Schiefsbaumwolle kleine Häufchen von PbO_2 und leitet alsdann H_2S darüber, so erfolgt momentane Entzündung; in ähnlicher Weise sind Pikratpulver zum Verpuffen und Metalle, wie Al, Zn, Wi, unter Funkensprühen zur Verbrennung zu bringen. — Von anderen Superoxyden wirken diejenigen des Bi und Ag am ähnlichsten; Mennige, Braunstein, frisch gefälltes Mangansuperoxydhydrat zeigen die Rk. nicht; bei Kobaltihydroxyd u. Kupferdioxyd ist die Wärmeentw. zwar stark, jedoch nicht ausreichend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 625. 12/3. [15/2.] Chem. Lab. der Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

A. de Schulten, *Über die Darstellung krystallisierter Wismutsalze.* Das *Wismutoxychlorid* wird durch Lösen von 3 g Wismutoxyd in 300 ccm HCl (D. 1,05), Erhitzen zum Kp., Versetzen mit 2,5 l sd. W., Filtrieren, Erhitzen des Filtrates bis zum Auflösen des Nd. und Abkühlen erhalten, farblose, quadratische Krystalle, D^{15}. 7,717. — *Wismutoxybromid*, BiOBr, in gleicher Weise dargestellt, farblose, quadratische Krystalle, D^{15}. 8,082. — *Wismutoxyjodid*, BiOJ, durch Einw. von HJ (D. 1,2) auf Wismutoxyd gewonnen, quadratische, kupferfarbene Krystalle, D. 7,922. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 156—58. 5/3.) HESSE.

A. de Schulten, *Über die Darstellung von Kadmiumvanadiniten.* Zur Darst. von *Chlorkadmiumvanadinit*, $3Cd_3(VO_4)_2 \cdot CdCl_2$, werden 50 g $CdCl_2$, 4 g Kadmiumcarbonat und 1,4 g Vanadinsäure geschmolzen. Beim Abkühlen krystallisiert das Chlorkadmiumvanadinit in hexagonalen Prismen aus, ll. in verd. SS., schmilzt beim Erhitzen auf Rotglut unter Entw. von $CdCl_2$, D^{15}. 5,264. — *Bromkadmiumvanadinit*, $3Cd_3(VO_4)_2 \cdot CdBr_2$, entsteht in gleicher Weise bei Anwendung von $CdBr_2$, hexagonale Prismen, D^{15}. 5,456. — Beim Schmelzen von Kadmiumcarbonat mit Vanadinsäureanhydrid und einem grofsen Überschufs an CdJ_2 wurden Krystalle erhalten, welche dasselbe Aussehen wie die obigen Vanadinite zeigten. Da die Krystalle Cd, J und Vanadinsäure enthalten, sind sie wahrscheinlich Jodkadmiumvanadinit. Die Krystalle konnten aber ohne Zers. nicht von den Verunreinigungen befreit werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 159—60. 5/3.) HESSE.

Marcel Guichard, *Über die Molybdänsulfide.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 147—56. 5/3. — C. **1900**. I. 246. 400.) HESSE.

J. A. Mathews und **L. L. Watters**, *Goldcarbid.* Vff. untersuchen den schon von BERTHELOT aus ammoniakal. Gold-Natriumthiosulfatlsg. mit *Acetylen* erhaltenen gelben, explosiven Nd. und finden ihn nach sorgfältigem Trocknen analog den Cu- u. Ag-Acetylenverbb. nach der Formel Au_2C_2 zusammengesetzt, wie es auch in seinen Rkk. diesen durchaus ähnlich ist. Obgleich sehr explosiv, läfst es sich trotzdem bei sehr langsamem Erhitzen ohne Explosion zers. Aus reiner Goldchloridlösung fällt Acetylen metallisches Gold; eine mit KOH alkal. gemachte Lsg. bleibt unverändert; auch wss. oder ammoniakal. Goldcyanidlsgg. werden durch Acetylen nicht zersetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 108—11. Febr. [2/1.] Columbia University.) RUFF.

Organische Chemie.

J. Boeseken, *Beitrag zur Kenntnis der Reaktion von Friedel und Crafts.* PERRIER hat schon 1893 gefunden, dafs Aluminiumchlorid mit Benzoylchlorid eine molekulare Verb. $C_6H_5COCl \cdot AlCl_3$ liefert, die äufserst empfindlich gegen Feuchtigkeit ist. Auch Vf. isolierte diesen Körper, glänzende Krystalle, und erhielt bei der Einw. von 1 Mol. Bzl. in CS_2 auf denselben neben 1 Mol. HCl den Körper $C_6H_5COC_6H_5 \cdot AlCl_3$, der aus völlig trockenem CS_2 in etwas gelb gefärbten Krystallen gewonnen wurde, die mit W. sofort quantitativ Benzophenon lieferten. Im Gegensatz zu der Annahme von FRIEDEL sowie von GUSTAVSON verläuft danach die FRIEDEL-CRAFTS'sche Rk. in folgenden drei Phasen:

$$R \cdot COCl + AlCl_3 = R \cdot COCl \cdot AlCl_3,$$
$$R \cdot COCl \cdot AlCl_3 + \text{ar. KW-stoff (oder Derivat) } R_1 = R \cdot CO \cdot R_1 \cdot AlCl_3 + HCl,$$
$$R \cdot CO \cdot R_1 \cdot AlCl_3 + nH_2O = R \cdot CO \cdot R_1 + AlCl_3 \cdot nH_2O.$$

Dafs der Mechanismus der FRIEDEL-CRAFTS'schen Synthese allgemein diesem Schema entspricht, beweist Vf. noch durch den Verfolg der einzelnen Phasen bei der Einw. von Benzol, Toluol und Anisol auf Benzolchlorid, m-Nitrobenzolchlorid, p-Nitrobenzolchlorid und Benzolsulfochlorid. Vf. hat die einzelnen Additionsprodd. isoliert, ihren Chlor- und Aluminiumgehalt bestimmt und schliefslich durch Zers. derselben mit sd. 80%igem A. in glatter Rk. die betreffenden Ketone, wie Benzophenon, Phenyltolylketon, Phenylanisylketon etc. erhalten. Das *Sulfon*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4OCH_3$, schöne Krystalle, F. 81°, war bisher unbekannt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 19—26. 8/3. [Juni-Dezember 1899.] Assen.) ROTH.

Wl. Ipatjew, *Über die Reaktion von Nitrosylchlorid mit organischen Verbindungen, welche eine Doppelbindung enthalten. (I. Abhandlung.)* (J. pr. Chem. [2] **61**. 114—29. — C. **99**. II. 176.) RASSOW.

Wl. Ipatjew, *Über Nitrosate.* (*I. Abhandlung.*) (J. pr. Chem. [2] **61**. 129—40. — C. **99** II. 178.) RASSOW.

Fritz Krüger, *Über Vorkommen von Chlorverbindungen im käuflichen „reinen" Methylalkohol.* Vf. fand bei der Verarbeitung einiger Sorten *Methylalkohol* auf Formaldehyd erhebliche Unregelmäfsigkeiten, sowohl im Betrieb, als auch in der Qualität und der Quantität des erzeugten Prod. Der Grund lag in dem Gehalt des A. an organischen Chlorverbb., die von einem wohl wenig gebrauchten Reinigungsverf. herrühren dürften. Vf. empfiehlt deshalb, unter die Lieferungsbedingungen für diesen A. auch die aufzunehmen, dafs derselbe absolut frei von Chlorverbb. sein mufs. (Chem. Ind. **23**. 91—92. 1/3. [Dezember 1899.] Attisholz.) RUFF.

A. C. Geitel und **G. van der Want**, *Über das Japanwachs.* LOUIS E. EBERHARDT hat gefunden (Inaug.-Diss. Strafsburg 1888), dafs *Japanwachs* hauptsächlich aus Palmitin besteht, die Palmitinsäure aber begleitet ist von einer S. $C_{18}H_{36}(CO_2H)_2$; aufserdem liefsen sich nur noch Isobuttersäure und Spuren von Ölsäure nachweisen. Vff. haben möglichst weifse Handelsware von neuem mit Kali verseift; dabei tritt Önantholgeruch auf. Unverseifbar ca. 1,5%. Die in W. l. Fettsäuren waren ein komplexes Gemenge, entstanden durch energische Oxydation beim Bleichen des Wachses. Das in den wss. Lsgg. vorhandene Glycerin rechtfertigt den Vorschlag von EBERHARDT, das Japanwachs als Talg zu bezeichnen. Aus den unl. Fettsäuren wird durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat in alkoh. Lsg. eine S. vom F. 117° abgeschieden: *Japansäure*, $C_{22}H_{42}O_4 = C_{20}H_{40}(CO_2H)_2$. Läfst sich auch isolieren durch Vakuumdest. der SS.; das Destillat enthält Palmitinsäure, Ölsäure und

eine wachsähnliche Substanz, F. 80—82°; der Rückstand Japansäure, die durch Krystallisation aus Eg.-W. und aus Chlf. gereinigt wird. Auch das in A. swl. Kaliumsalz wird praktisch zur Isolierung der S. benutzt. Die S. bildet feine, weiße Blättchen aus A. oder Chlf., schwerer als W., F. 117,7—117,9°. In den meisten Mitteln swl. Reagiert nicht mit Jodlsg, ist also gesättigt. Beim Erhitzen auf 200° verliert sie W. und Kohlensäure; es entsteht zuerst ein Anhydrid und dann ein *Keton*, $C_{21}H_{40}O = \begin{matrix} C_{10}H_{20} \\ | \\ C_{10}H_{20} \end{matrix} > CO$. Feine Nadeln aus viel sd. A., F. 82—83° (vergl. oben). In A. swl. — Die Japansäure ist in dem Talg wahrscheinlich als gemischtes Glycerid vorhanden. (J. pr. Chem. [2] **61**. 151—56. 22/2. Gonda. Lab. der Kerzenfabrik.) Rassow.

C. G. L. Wolf, *Der Schmelzpunkt von Chloralhydrat.* Die Ergebnisse der Verss., die im Anschluß an die Mitteilung von Bancroft (The Journ. of Physical Chem. **3**. 85; C. **99**. I. 1059) u. im wesentlichen nach der Methode von Ramsay u. Young (Phil. Trans. **175**. II. 471. 1884) gewonnen wurden, werden in folgende Sätze zusammengefaßt. Im geschmolzenen Zustande existiert nur eine Modifikation von Chloralhydrat; die Verschiedenheiten in bezug auf die Angabe der Schmelzpunkte sind auf Dissociationserscheinungen zurückzuführen. Der F. von undissociiertem Chloralhydrat liegt oberhalb 72°. — Die beiden von Pope beschriebenen Formen verhalten sich beim Erhitzen gleich. Der Dissociationsdruck des undissociierten Chloralhydrats beträgt bei 72° ungefähr 22 mm. Der stabile Tripelpunkt für Chloralhydrat u. die Dissociationsprodd. liegt bei etwa 47°. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 21—32. 8/3. Cornell University.) Böttger.

Alexius Albitzky, *Beitrag zur Kenntnis von den Isomerisationsverhältnissen der Öl-, Elaidin-, Eruka- und Brassidinsäure.* (J. pr. Chem. [2] **61**. 65—94. — C. **99**. I. 1068.) Rassow.

Alexius Albitzky, *Über Chlorstearinsäure.* (J. pr. Chem. [2] **61**. 94—98. — C. **99**. I. 1070.) Rassow.

Alexius Albitzky, *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Fettsäuren.* (J. pr. Chem. [2] **61**. 98—101. — C. **99**. I. 1070.) Rassow.

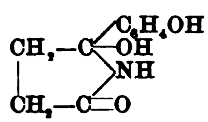
Michael Emaljanoff und **Alexius Albitzky**, *Über Elaidinsäureanhydrid.* (J. pr. Chem. [2] **61**. 101—2. — C. **99**. I. 1070.) Rassow.

P. A. Meerburg, *Über einige Derivate der Brenzweinsäure und Glutarsäure.* Berichtigung. Henry hat dem Vf. (wie auch dem Referenten) mitgeteilt, daß der vom Vf. (S. 169) zitierte F., 113—115°, sich auf das *n-Glutarsäuremethylamid*, $CONHCH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONHCH_3$, bezieht, u. nicht, wie Vf. nach Beilstein's Handbuch, III. Auflage, Bd. I. 1385 angenommen hat, auf das *Brenzweinsäuremethylamid*, $CONHCH_3 \cdot CH \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot CONHCH_3$, F. 164—165°, mit dem es daher Vf. fälschlich verglichen hat. Ein gleicher Irrtum ist beim *Methylbernsteinsäureamid* Weidel und Roithner (Monatshefte f. Chemie **17**. 185; C. **96**. I. 1267) untergelaufen u. seiner Zeit von Henry (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **32**. 39) berichtigt worden. Demgemäß ist auch in der vom Vf. in seiner Arbeit aufgestellten Tabelle, die im Referat nicht wiedergegeben worden, der F. des Methylbernsteinsäureamids zu 225° anzusetzen, während 175° der F. des *n-Glutarsäureamids* ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 17—18. 8/3. [Januar.] Leyden.) Roth.

M. van Breukeleveen, *Über einige krystallisierte Verbindungen des Succinimids mit den Phenolen.* Im Anschluß an die Unterss. von Hoogewerff u. van Dorp (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 358; C. **99**. II. 864) hat Vf. *Phenole* auf

Succinimid wirken lassen und dabei farblose, krystallisierte Verbb. konstanter Zus. erhalten, die an der Luft allmählich den Phenolkörper verlieren. So setzten sich aus einer Lsg. von 20 g Phenol und 20 g Succinimid in 20 g sd. W. Krystalle ab, die, aus sd. W. unter Zusatz von etwas Phenol umkrystallisiert, bei 58—64° schm. und dem klinorhombischen System (VAN LIER) angehören. Auch aus einer Lsg. von 7 g Phenol und 5 g Succinimid in 15 ccm sd. Bzl. erhielt Vf. dieselbe *Verbindung* $C_6H_6O + C_4H_5O_2N$, ll. in W. u. Aceton, unl. in CS_2 u. PAe., die durch trockenen Ä. zers. wird. — Aus einer Lsg. von p-Bromphenol (7 g) u. Succinimid (6 g) in sd. W. (8 g) krystallisierte die *Verbindung* $C_6H_5BrO + C_4H_5O_2N$, F. 74—78°, während eine Lsg. von p-Kresol (6 g) und Succinimid (6 g) in W. (8 g) die *Verbindung* $C_7H_8O + C_4H_5O_2N$, F. 60—70°, lieferte.

Trotz der großen Leichtigkeit, mit der diese Körper ihr Phenol verlieren, glaubt Vf., ihnen doch eine spezielle atomistische Formel zuschreiben zu können. ERRERA und GASPARINI (Gaz. chim. ital. **24**. I. 70; C. **94**. I. 732) haben gewisse Phtaleïne beschrieben, zu denen vielleicht die Additionsprodd. von Succinimid und Phenolen



in Beziehung stehen; dem aus Phenol erhaltenen Körper schreibt Vf. danach die nebenstehende Konstitution zu. An desinfizierender Wirkung steht nach der Unters. von BEYERINCK das Succinimidphenol dem Phenol nicht nach, und können vielleicht diese Verbb. zur Bereitung konz. Phenollsgg. verwandt werden. Allerdings löst sich Thiophenol nicht in succinimidhaltigem W., wohl aber Guajakol, doch konnte Vf. eine krystallisierte Guajakol-Succinimidverb. bisher nicht isolieren. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 32—35. 8/3. [Januar.] Chem. Lab. Polytechnikum Delft.) ROTH.

C. A. Lobry de Bruyn und **W. Alberda van Ekenstein**, *Die d-Sorbose und die l-Sorbose (ψ-Tagatose) und ihre Konfiguration.* Vf. haben nach der Methode von BERTRAND (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 900; C. **96**. I. 1201 und Ann. Inst. Pasteur **12**. 385; C. **98**. II. 362) und nach speziellen Angaben desselben mittels Bacterium xylinum *Sorbose* aus Sorbit in einer Ausbeute von 25—30% dargestellt, die Sorbose, sowie die *ψ-Tagatose* (s. Vff., Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 267; C. **97**. II. 1173) nach allen Seiten hin studiert und gefunden, dafs

1. die Konfiguration der d-Sorbose der Formel I. entspricht, und dafs
2. die ψ-Tagatose als l-Sorbose der Konfiguration II. anzusehen ist.

```
       OH H OH                            H OH H
I.  CH2OH·C · C · C · CO·CH2OH      II.  CH2OH · C · C · C·CO·CH2OH
       H OH H                             OH H OH
```

Experimenteller Teil. *d-* u. *l-Sorbose* schm. bei gleich schnellem Erhitzen bei 154°; denselben F. zeigt auch ihre racemische Verb. D^{17}. 1,612. Die D. der racemischen Verb. — vielleicht waren es aber nur Mischkrystalle der beiden Antipoden — wurde höher, zu 1,638, gefunden. $[\alpha]_D$ für d-Sorbose: a. für eine 4%ige Lsg. = —42,7°, b. für eine 1%ige Lsg. = —40,3°; $[\alpha]_D$ für l-Sorbose: a. für eine 4%ige Lsg. = +42,3°, b. für eine 1%ige Lsg. = +40,1°. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab für l-Sorbose in W. die Zahl 177,5, Theorie 180. Auch krystallographisch (VAN LIER) erwiesen sich die beiden Sorbosen identisch; sie gehören dem rhombischen System an. Löslichkeitsbestimmungen in W., absolutem Methyl- und Äthylalkohol ergaben dieselben Werte. Die aus den beiden Sorbosen bereiteten *Sorbosazone* zeigten nach dem Umkrystallisieren aus sd. W., statt des früher dazu benutzten A., gleichen F., gleiche Löslichkeit und ein gleiches, aber entgegengesetztes Rotationsvermögen. Völlig identisch mit dem l-Sorbosazon erwies sich das aus der l-Gulose dargestellte *l-Gulosazon.*

Bei der Behandlung mit Methylalkohol, der 1—2% gasförmiger HCl enthielt, lieferte die l-Sorbose das krystallisierte *Methyl-l-sorbosid*, F. 119°, $[\alpha]_D = +88,5°$. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wss. schwach alkal. stark abgekühlter Lsg. gab die gewöhnliche Sorbose *d-Sorbit* und *d-Idit*, die l-Sorbose dagegen *l-Sorbit* und *l-Idit*. Diese Hexite wurden zunächst durch A. abgeschieden und mittels Benzaldehyd und 50%iger H_2SO_4, resp. konz. HCl in die betreffenden Benzalverbb. (s. Vff., Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 150; C. **99**. I. 1210) übergeführt, die sich infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Aceton leicht trennen liefsen. Das bisher unbekannte *Dibenzal-l-sorbit* erwies sich als der völlige Antipode des *Dibenzal-d-sorbits*, F. 160°, und ebenso verhielten sich zu einander das *Tribenzal-d-idit* u. *Tribenzal-l-idit*. (Bei Verwendung von HCl statt H_2SO_4 bei der Bereitung der Benzalverbb. entstand statt des Dibenzal-d-sorbits das bisher unbekannte *Tribenzal-d-sorbit*.) Die Hexite selbst gewannen Vff. nach E. Fischer u. Stahel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2144) durch Zers. der Benzalverbb. mittels sd. verd. H_2SO_4. Dabei liefs sich der bisher nur als Sirup bekannte *l-Idit* in harten, stark hygroskopischen Krystallen erhalten. Vff. stellten auch noch nach der Methode von Tollens mittels Formalin die Triformalverbb. ihrer Hexite dar: *Triformal-d-sorbit* u. *-l-sorbit*, F. 202°, $[\alpha]_D = -30°$, resp. $+30°$, sowie *Triformal-d-idit* u. *-l-idit*, F. 262°, $[\alpha]_D = -8°$, resp. $+8°$.

Vff. erörtern dann die B. der l-Sorbose aus der d-Galaktose, wobei sie als Zwischenprod. die d-Tagatose annehmen. Wie aber die l-Sorbose sich durch Alkali zum Teil in d-Galaktose zurückverwandeln läfst, mufs auch die d-Sorbose mit Alkali l-Galaktose liefern, wie es der Vers. auch bestätigte. Zum Schlufs weisen Vff. darauf hin, dafs man jetzt die folgenden Reihen von drei Hexosen (zwei Aldosen und eine Ketose) kennt, die dasselbe Osazon liefern:

1. d- und l-Glucose, -Fruktose und -Mannose;
2. d- und l-Glucose, -Sorbose und -Idose;
3. d-Galaktose, -Tagatose und -Talose.

(Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 1—11. 8/3. [Dez. 1899.] Amsterdam.) Roth.

V. Merz und **H. Strasser**, *Diamidiertes Dixenylamin*. Aus *Benzidin* und salzsaurem Benzidin entsteht beim Erhitzen auf 280—300° und gutem Rühren unter Ammoniakabspaltung nach der Gleichung:

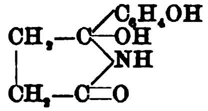
$$C_{12}H_8(NH_2)_2 + C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot 2HCl = NH_3 + C_{24}H_{21}N_3 \cdot 2HCl$$

Diamidodixenylamin, $C_{24}H_{21}N_3 = NH(C_{12}H_8 \cdot NH_2)_2$. Bei der Rk. mufs die Luft durch Leuchtgas abgeschlossen werden; die Rk. geht weiter unter andauernder NH_3-Entwickelung u. B. komplizierterer Prodd. Dem Rohprod. wird das Benzidin durch h. W. und Sodalsg. entzogen, der Rückstand bei 3 mm Druck destilliert, das bei 370 bis 390° übergehende mit Ä. erschöpft, nochmals destilliert und aus viel Bzl. krystallisiert. Feine weifse Blättchen. F. im zugeschmolzenen Röhrchen 220—221°. In h. Anilin ll., in h. Bzl., Toluol, A. wl. Ist mit überhitzten Wasserdämpfen flüchtig. Färbt sich an der Luft, besonders beim Erwärmen, braun. Die Salze sind in W. swl. $C_{24}H_{21}N_3 \cdot 2HCl$; aus der h. Bzl.-Lsg. der Base durch verd. Salzsäure; flockiger, dann körnig werdender, gelblicher Nd. (J. pr. Chem. [2] **61**. 103—7. 22/2. Basel. Wissenschaftl. Lab. der Baseler chemischen Fabrik.) Rassow.

V. Merz und **H. Strasser**, *Über die Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzophenon auf α-Dinaphtylbenzidin*. *Tetramethyldiamidobenzophenon* reagiert mit *α-Dinaphtylbenzidin* nicht so, dafs unter Austritt von Wasserstoff aus je einem Naphtylkomplex ein fuchsinartiges Prod. entsteht, sondern so, dafs auch bei Verwendung eines Überschusses der Ketobase immer nur ein Naphtylkomplex in Rk. tritt unter B. der *Verbindung* $C_{44}H_{43}N_4Cl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_{12}H_8 \cdot NHCl : C_{10}H_6 : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$.

Succinimid wirken lassen und dabei farblose, krystallisierte Verbb. konstanter Zus. erhalten, die an der Luft allmählich den Phenolkörper verlieren. So setzten sich aus einer Lsg. von 20 g Phenol und 20 g Succinimid in 20 g sd. W. Krystalle ab, die, aus sd. W. unter Zusatz von etwas Phenol umkrystallisiert, bei 58—64° schm. und dem klinorhombischen System (van Lier) angehören. Auch aus einer Lsg. von 7 g Phenol und 5 g Succinimid in 15 ccm sd. Bzl. erhielt Vf. dieselbe *Verbindung* $C_6H_6O + C_4H_5O_2N$, ll. in W. u. Aceton, unl. in CS_2 u. PAe., die durch trockenen Ä. zers. wird. — Aus einer Lsg. von p-Bromphenol (7 g) u. Succinimid (6 g) in sd. W. (8 g) krystallisierte die *Verbindung* $C_6H_5BrO + C_4H_5O_2N$, F. 74—78°, während eine Lsg. von p-Kresol (6 g) und Succinimid (6 g) in W. (8 g) die *Verbindung* $C_7H_8O + C_4H_5O_2N$, F. 60—70°, lieferte.

Trotz der großen Leichtigkeit, mit der diese Körper ihr Phenol verlieren, glaubt Vf., ihnen doch eine spezielle atomistische Formel zuschreiben zu können. Errera und Gasparini (Gaz. chim. ital. **24**. I. 70; C. **94**. I. 732) haben gewisse Phtaleïne beschrieben, zu denen vielleicht die Additionsprodd. von Succinimid und Phenolen in Beziehung stehen; dem aus Phenol erhaltenen Körper schreibt Vf. danach die nebenstehende Konstitution zu. An desinfizierender Wirkung steht nach der Unters. von Beyerinck das Succinimidphenol dem Phenol nicht nach, und können vielleicht diese Verbb. zur Bereitung konz. Phenollsgg. verwandt werden. Allerdings löst sich Thiophenol nicht in succinimidhaltigem W., wohl aber Guajakol, doch konnte Vf. eine krystallisierte Guajakol-Succinimidverb. bisher nicht isolieren. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 32—35. 8/3. [Januar.] Chem. Lab. Polytechnikum Delft.) Roth.



C. A. Lobry de Bruyn und **W. Alberda van Ekenstein**, *Die d-Sorbose und die l-Sorbose (ψ-Tagatose) und ihre Konfiguration.* Vf. haben nach der Methode von Bertrand (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 900; C. **96**. I. 1201 und Ann. Inst. Pasteur **12**. 385; C. **98**. II. 362) und nach speziellen Angaben desselben mittels Bacterium xylinum *Sorbose* aus Sorbit in einer Ausbeute von 25—30% dargestellt, die Sorbose, sowie die *ψ-Tagatose* (s. Vff., Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 267; C. **97**. II. 1173) nach allen Seiten hin studiert und gefunden, daß

1. die Konfiguration der d-Sorbose der Formel I. entspricht, und daß
2. die ψ-Tagatose als l-Sorbose der Konfiguration II. anzusehen ist.

$$\text{I. } CH_2OH\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO\cdot CH_2OH \qquad \text{II. } CH_2OH\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO\cdot CH_2OH$$

Experimenteller Teil. *d-* u. *l-Sorbose* schm. bei gleich schnellem Erhitzen bei 154°; denselben F. zeigt auch ihre racemische Verb. D^{17}. 1,612. Die D. der racemischen Verb. — vielleicht waren es aber nur Mischkrystalle der beiden Antipoden — wurde höher, zu 1,638, gefunden. $[\alpha]_D$ für d-Sorbose: a. für eine 4%ige Lsg. = —42,7°, b. für eine 1%ige Lsg. = —40,3°; $[\alpha]_D$ für l-Sorbose: a. für eine 4%ige Lsg. = +42,3°, b. für eine 1%ige Lsg. = +40,1°. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab für l-Sorbose in W. die Zahl 177,5, Theorie 180. Auch krystallographisch (van Lier) erwiesen sich die beiden Sorbosen identisch; sie gehören dem rhombischen System an. Löslichkeitsbestimmungen in W., absolutem Methyl- und Äthylalkohol ergaben dieselben Werte. Die aus den beiden Sorbosen bereiteten *Sorbosazone* zeigten nach dem Umkrystallisieren aus sd. W., statt des früher dazu benutzten A., gleichen F., gleiche Löslichkeit und ein gleiches, aber entgegengesetztes Rotationsvermögen. Völlig identisch mit dem l-Sorbosazon erwies sich das aus der l-Gulose dargestellte *l-Gulosazon.*

Bei der Behandlung mit Methylalkohol, der 1—2% gasförmiger HCl enthielt, lieferte die l-Sorbose das krystallisierte *Methyl-l-sorbosid*, F. 119°, $[\alpha]_D = +88,5°$. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wss. schwach alkal. stark abgekühlter Lsg. gab die gewöhnliche Sorbose *d-Sorbit* und *d-Idit*, die l-Sorbose dagegen *l-Sorbit* und *l-Idit*. Diese Hexite wurden zunächst durch A. abgeschieden und mittels Benzaldehyd und 50%iger H_2SO_4, resp. konz. HCl in die betreffenden Benzalverbb. (s. Vff., Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 150; C. **99**. I. 1210) übergeführt, die sich infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Aceton leicht trennen liefsen. Das bisher unbekannte *Dibenzal-l-sorbit* erwies sich als der völlige Antipode des *Dibenzal-d-sorbits*, F. 160°, und ebenso verhielten sich zu einander das *Tribenzal-d-idit* u. *Tribenzal-l-idit*. (Bei Verwendung von HCl statt H_2SO_4 bei der Bereitung der Benzalverbb. entstand statt des Dibenzal-d-sorbits das bisher unbekannte *Tribenzal-d-sorbit*.) Die Hexite selbst gewannen Vff. nach E. FISCHER u. STAHEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2144) durch Zers. der Benzalverbb. mittels sd. verd. H_2SO_4. Dabei liefs sich der bisher nur als Sirup bekannte *l-Idit* in harten, stark hygroskopischen Krystallen erhalten. Vff. stellten auch noch nach der Methode von TOLLENS mittels Formalin die Triformalverbb. ihrer Hexite dar: *Triformal-d-sorbit* u. *-l-sorbit*, F. 202°, $[\alpha]_D = -30°$, resp. $+30°$, sowie *Triformal-d-idit* u. *-l-idit*, F. 262°, $[\alpha]_D = -8°$, resp. $+8°$.

Vff. erörtern dann die B. der l-Sorbose aus der d-Galaktose, wobei sie als Zwischenprod. die d-Tagatose annehmen. Wie aber die l-Sorbose sich durch Alkali zum Teil in d-Galaktose zurückverwandeln läfst, mufs auch die d-Sorbose mit Alkali l-Galaktose liefern, wie es der Vers. auch bestätigte. Zum Schlufs weisen Vff. darauf hin, dafs man jetzt die folgenden Reihen von drei Hexosen (zwei Aldosen und eine Ketose) kennt, die dasselbe Osazon liefern:

1. d- und l-Glucose, -Fruktose und -Mannose;
2. d- und l-Glucose, -Sorbose und -Idose;
3. d-Galaktose, -Tagatose und -Talose.

(Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 1—11. 8/3. [Dez. 1899.] Amsterdam.) ROTH.

V. Merz und **H. Strasser**, *Diamidiertes Dixenylamin*. Aus *Benzidin* und salzsaurem Benzidin entsteht beim Erhitzen auf 280—300° und gutem Rühren unter Ammoniakabspaltung nach der Gleichung:

$$C_{12}H_8(NH_2)_2 + C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot 2HCl = NH_3 + C_{24}H_{21}N_3 \cdot 2HCl$$

Diamidodixenylamin, $C_{24}H_{21}N_3 = NH(C_{12}H_8 \cdot NH_2)_2$. Bei der Rk. mufs die Luft durch Leuchtgas abgeschlossen werden; die Rk. geht weiter unter andauernder NH_3-Entwickelung u. B. komplizierterer Prodd. Dem Rohprod. wird das Benzidin durch h. W. und Sodalsg. entzogen, der Rückstand bei 3 mm Druck destilliert, das bei 370 bis 390° übergehende mit Ä. erschöpft, nochmals destilliert und aus viel Bzl. krystallisiert. Feine weifse Blättchen. F. im zugeschmolzenen Röhrchen 220—221°. In h. Anilin ll., in h. Bzl., Toluol, A. wl. Ist mit überhitzten Wasserdämpfen flüchtig. Färbt sich an der Luft, besonders beim Erwärmen, braun. Die Salze sind in W. swl. $C_{24}H_{21}N_3 \cdot 2HCl$; aus der h. Bzl.-Lsg. der Base durch verd. Salzsäure; flockiger, dann körnig werdender, gelblicher Nd. (J. pr. Chem. [2] **61**. 103—7. 22/2. Basel. Wissenschaftl. Lab. der Baseler chemischen Fabrik.) RASSOW.

V. Merz und **H. Strasser**, *Über die Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzophenon auf α-Dinaphtylbenzidin*. *Tetramethyldiamidobenzophenon* reagiert mit *α-Dinaphtylbenzidin* nicht so, dafs unter Austritt von Wasserstoff aus je einem Naphtylkomplex ein fuchsinartiges Prod. entsteht, sondern so, dafs auch bei Verwendung eines Überschusses der Ketobase immer nur ein Naphtylkomplex in Rk. tritt unter B. der *Verbindung* $C_{44}H_{43}N_4Cl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_{12}H_8 \cdot NHCl : C_{10}H_6 : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$.

Darst. in geschmolzenem Naphtalin bei 110—115° durch $POCl_3$ unter gutem Rühren; Auskochen mit Bzl und Toluol, Aufnehmen in konz. Salzsäure und Fällen mit W. bis im Filtrat kein unangegriffenes Keton durch Ammoniak mehr abgeschieden wird. Blaue Flocken, die zu einer dunkelkupferfarbenen, metallglänzenden M. zusammentrocknen. In A. ll., in h. W. mit dunkelblauer Farbe wl. (J. pr. Chem. [2] **61**. 107—9. 22/2. Basel. Wissenschaftl. Lab. der Baseler chem. Fabrik.) RASSOW.

V. Merz u. **H. Strasser**, *Zur Darstellung des Resorcinmonomethyläthers.* Von den Methoden zur Darst. des *Resorcinmonomethyläthers* (vergl. HABERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 868; TIEMANN und PARRISIUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 2362; WALLACH und WÜSTEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 151) hat sich die der letztgenannten als praktischste bewährt. Gleiche Mol. Resorcin und $KHSO_4$ werden mit 4 Mol. Holzgeist auf 165—170° erhitzt; Dimethylresorcin entsteht sehr wenig. Das durch Alkalien abgetrennte Gemisch von Resorcin und Monomethyläther wird überdestilliert (Kp. 245—290°) u. durch Verrühren mit Bzl. (1 g Resorcin löst sich bei 24° erst in 435 ccm Bzl.) und schließlich durch Ausschütteln der Bzl.-Lsg. mit W. getrennt. *Monomethylresorcin*, Ausbeute 35 %, zeigt den Kp. 243,3—244,3° (korr.); es ist schon auf dem Wasserbad u. mit Wasserdampf erheblich flüchtig. In resorcinhaltigem W. ist es leichter l. als in reinem. (J. pr. Chem. [2] **61**. 109—13. 22/2. Basel. Wissenschaftl. Lab. der Baseler chem. Fabrik.) RASSOW.

V. Merz, *Berichtigung. Trinitronaphtol („Naphtopikrinsäure")* aus Dinitro-α-naphtol ist zuerst von A. O. G. EKSTRAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 162) durch HNO_3 gewonnen, dann von DIEL und MERZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1161) in Ggw. von H_2SO_4; F. 177°; vgl. KEHRMANN u. HABERKANT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2420; C. **98**. II. 1059. (J. pr. Chem. [2] **61**. 113. 22/2.) RASSOW.

R. Behrend u. **Ferd. C. Meyer**, *Über die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aminocrotonsäureester.* Von den beiden *Dimethyluracilen*, welche nach BEHREND u. DIETRICH (LIEBIG's Ann. **309**. 260; C. **1900**. I. 21) bei der Methylierung des Methyluracils (I.) entstehen, konnte von den Genannten für die β-Verb. die Formel II. festgelegt werden, da die Substanz bei der oxydierenden Spaltung, neben Oxalsäure, Essigester und einer Monomethyloxalursäure, Methylacetylharnstoff, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot COCH_3$, lieferte. Da jedoch α- und β-Dimethyluracil mit $KMnO_4$ dieselbe Methyloxalursäure (III.) ergaben, so nahmen BEHREND u. DIETRICH an, daß in der

I. NH—CO—NH / CO—CH=C·CH_3 II. CH_3·N—CO—NH / CO—CH : C·CH_3 III. CH_3·N—CO—NH_2 / CO—COOH

α-Verb. die neu eingetretene Methylgruppe am gleichen Stickstoffatom haftet, wie in der β-Verb. Diese Voraussetzung hat sich in der Zwischenzeit als nicht zutreffend erwiesen; die α-Verb. ist ein Strukturisomeres (IV.) der β-Verb. — Die Konsequenz dieser Thatsache ist, daß die *δ-Methylharnsäure* im Sinne der FISCHER'schen Anschauung eine 3-Methylharnsäure darstellt, während BEHREND und DIETRICH in ihr eine 1-Methylharnsäure vermutet haben. — Behufs Gewinnung von Methyluracilen genau bekannter Konstitution haben die Vff. die Anlagerung von Cyansäure und Alkylisocynaten an Aminocrotonsäureester und Alkylaminocrotonsäureester bewirkt; die so gewonnenen alkylierten Uraminocrotonsäureester müssen bei der Verseifung die gesuchten alkylierten Methyluracile liefern. Bisher hat sich ergeben, daß *Aminocrotonsäureester*, $CH_3 \cdot C(NH_2) : CH \cdot COOC_2H_5$, mit *Phenylisocyanat*, $CO : N \cdot C_6H_5$, in äther. Lsg. oder ohne Verdünnungsmittel beim Stehenlassen, bezw. gelinden Erwärmen unter B. von zwei isomeren Verbb. $C_{13}H_{16}N_2O_3$ reagiert, welche durch Ä. getrennt werden können. Die in Ä. ll. Substanz ist der erwartete *Phenyluramino-*

crotonsäureester, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)$: $CH \cdot COOC_2H_5$; glasglänzende breite Nadeln aus viel PAe.; F. 98—99°; wird von w. KOH leicht gel.; die Lsg. scheidet beim Ansäuern *Methylphenyluracil* (V.) ab, Krystalle aus ziemlich viel h. W., die

IV. $NH-CO-N \cdot CH_3$ / $\dot{C}O - CH{=}\dot{C} \cdot CH_3$ V. $C_6H_5 \cdot N-CO-NH$ / $\dot{C}O-CH{=}\dot{C} \cdot CH_3$ VI. $C_6H_5 \cdot N-CS-NH$ / $\dot{C}O-CH{=}\dot{C} \cdot CH_3$

unter geringer Zers. bei 243—246° schm. — Der in Ä. schwerer l. Anteil des Rk.-Prod. scheidet sich aus A. in Nadeln vom F. 125—126° ab; dafs dieser Substanz die Konstitution $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, beizulegen ist, folgt daraus, dafs sie bei vorsichtiger Auflösung in konz. Schwefelsäure das *Acetmalonsäureesteranilid*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, (Prismen aus h. A.; F. 56—57°) ergiebt, welches Michael (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1794; C. **96**. II. 344) aus Natracetessigester und Phenylisocyanat synthetisiert hat. — Bei der Einw. des *Phenylsenföls* auf Aminocrotonsäureester entsteht, neben einem dicken Öl, der bei 135° schm. *Phenylthiouraminocrotonsäureester*, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, welcher durch Verseifung in *Methylphenylthiouraxil* (VI.) vom F. 255° überführbar ist. — *Methylsenföl*, $CS : N \cdot CH_3$, giebt bei der gleichen Rk., neben öligen Substanzen, einen bei 146—147° schm., noch nicht näher untersuchten Körper. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 621—24. 12/3. [17/2.] Organ.-chem. Lab. der Kgl. Techn. Hochschule Hannover.) Stelzner.

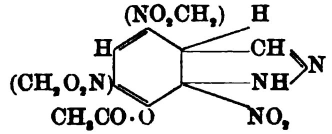
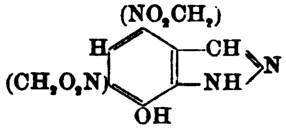
F. Stanley Kipping und **Harold Peters**, *Jodoniumverbindungen vom Typus $JR^1R^2R^3$ und die Konfiguration des Jodatoms.* Hartmann und Meyer haben vor einigen Jahren gezeigt, dafs man beim Schütteln eines Gemisches von Jodosobenzol und Jodoxybenzol mit Silberoxyd und W. Diphenyljodoniumhydroxyd, $(C_6H_5)_2JOH$, erhält. Die Vff. benutzen diese Rk. zur Darst. von Jodoniumverbb., welche verschiedene aromatische Radikale enthalten. *Phenyl-p-tolyljodoniumhydroxyd*, $C_6H_5 \cdot JOH \cdot C_6H_4CH_3$, entsteht aus Jodosobenzol und p-Jodoxytoluol neben seinem Jodat. Wird leicht als Jodid, $C_6H_5 \cdot JJ \cdot C_6H_4CH_3$, isoliert, das aus W. in farblosen Nadeln krystallisiert, die sich bei 153° zers. Die B. findet nach folgender Rk. statt:

$$C_6H_5JO + CH_3-C_6H_4-JO_2 + AgOH = C_6H_5 \cdot JOH \cdot C_6H_4CH_3 + AgJO_3.$$

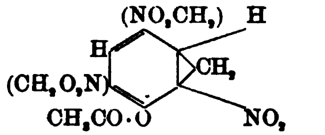
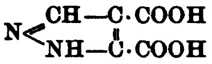
Dasselbe Prod. entsteht aus Jodosotoluol und Jodoxybenzol. Dies zeigt, dafs zwei von den drei Valenzen des Jodatoms zu der dritten symmetrisch liegen. Verss., das Phenyltolyljodoniumhydroxyd in enantiomorphe Komponenten zu spalten, waren erfolglos. Wird das Jodid mit Silberbromcamphersulfonat in alkoh. Lsg. behandelt, so entsteht *Phenyl-p-tolyljodoniumbromcamphersulfonat*, $(C_6H_5)(CH_3C_6H_4)JSO_3 \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Krystalle aus verd. A. (mit Krystallwasser). Aus den beiden Jodiden aus den verschiedenen Darstellungsmethoden resultiert das gleiche Bromcamphersulfonat. Versucht man, das letztere fraktioniert zu krystallisieren, so sind alle Fraktionen chemisch und optisch identisch. In verd. Methylalkohol ist $[\alpha]_D = +45—47°$ und demnach $[M]_D =$ ca. $+283°$. Da nun für die S. $[M]_D = +270°$ (in wss. Lsg.) ist, so scheinen alle Fraktionen der Jodoniumbase optisch inaktiv zu sein. Wahrscheinlich liegen also die drei Valenzen des Jodatoms in einer Ebene. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 62—63. 7/3.) Posner.

H. v. Pechmann, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf Pikrylacetat.* Wie Heinke (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1395; C. **98**. II. 196) festgestellt hat, reagiert symmetrisches Trinitrobenzol mit 4 Mol. Diazomethan, von welchen eines vollkommen, die drei anderen dagegen, unter Abgabe ihres N-Gehaltes, als Methylengruppen aufgenommen werden; symmetrisches Trinitrotoluol, Pikrylchlorid und Pikrylacetat reagieren nur mit 3 Mol. Diazomethan, von denen wiederum nur eines vollkommen, die beiden anderen jedoch nur unter N-Verlust addiert werden. — Die Aufklärung

der Konstitution dieser Verbb. ist — nach Verss. mit dem *Pikrylacetat*, $(NO_2)_3^{2,4,6}\cdot C_6H_2\cdot O\cdot COCH_3$, — jetzt so weit gefördert, dafs sich angeben läfst, die vollständig addierte Diazomethanmolekel werde zur B. eines Pyrazolinringes verwertet, während die aufgenommenen Methylengruppen mit den Nitrogruppen zu einem Komplex (NO_2CH_2) zusammentreten, über den bisher nur ausgesagt werden kann, dafs er unter dem Einflufs w. verdd. SS. Hydroxylamin liefert. — Trägt man 4,4 g fein gepulvertes Pikrylacetat in die aus 10 g Nitrosomethylurethan erhaltene Diazomethanlsg. ein, so bilden sich unter lebhafter N-Entw. nebeneinander zwei Verbb., deren Trennung durch wss. Aceton bewirkt wurde. Hauptprod. ist das *Pyrazolindimethylenpikrylacetat*(I.); hellgelbe, sechsseitige Prismen aus verd. Aceton; F. 144° unter Zers.; zwl. in A., leichter in Aceton; swl. in Ä., Bzl.; verpufft beim Erhitzen, sowie beim Übergiefsen mit konz. Schwefelsäure; geht bei längerer Einw. von rauchender Salzsäure, schneller durch Erwärmen mit alkoh. Salzsäure, unter Abspaltung von HNO_2 und Essigsäure in *Pyrazoldimethylendinitrophenol* (II.) über, farblose, durchsichtige

I.  II. 

Prismen aus Essigsäure, die bei 239,5° schm. — Übergiefst man die Verb. I. oder II. mit etwas W., fügt das gleiche Vol. konz. Salpetersäure hinzu und dampft auf dem Wasserbad ein, so erhält man *4,5-Pyrazoldicarbonsäure* (IV.); Nadeln aus verd. Salpetersäure; F. 259—260°; die wss. Lsg. erstarrt beim Abkühlen zu einer durchsichtigen Gallerte; die S. ist sicherlich identisch mit der als 3,4-Pyrazoldicarbonsäure beschriebenen. — Das bei der Darst. von I. auftretende, leichter lösl. Nebenprodukt dürfte als *Trimethylenpikrylacetat* (III.) anzusprechen sein, da BUCHNER gezeigt hat,

III.  IV. 

dafs Pyrazolinabkömmlinge unter Stickstoffabspaltung in Trimethylenderivate übergehen können; feine, weifse Nadeln aus verd. A.; F. 140—141°; in den meisten Solvenzien ll.; verpufft beim Erhitzen oder Übergiefsen mit konz. Schwefelsäure, doch weniger lebhaft, als die Pyrazolverb.; beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entsteht *Hydroxylamin*; die Oxydation mit verd. Salpetersäure ergab lediglich Oxalsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 627—31. 12/3. [16/2.] Chem. Inst. der Univ. Tübingen.)

STELZNER.

F. Stanley Kipping, *Notiz über die Zersetzung der Semicarbazone.* Vf. hat bei verschiedenen Semicarbazonen, so bei denen des Dimethylketohexamethylens, Ketotetrahydronaphtalins u. Ketophenoheptamethylens beobachtet, dafs beim Schm. stürmische Gasentw. auftritt, und studiert nun die hierbei auftretenden Prodd. Vor mehreren Jahren hat SCHOLTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 610) mitgeteilt, dafs die Semicarbazone des Methyläthylketons und anderer niedriger aliphatischer Ketone bei der trockenen Dest. in Ketazine und Hydrazodicarbonamide zers. werden. Eine ähnliche Zers. findet auch bei den Semicarbazonen aromatischer Verbb. statt Wird Benzaldehydsemicarbazon über seinen F. erhitzt, so liefert es in fast theoretischer Ausbeute das *Azin*, $C_6H_5CH : N\cdot N : CHC_6H_5$, dasselbe, das direkt aus Benzaldehyd und Hydrazin entsteht. Diese B. von Azinen durch Zers. der Semicarbazone scheint auch in wss. Lsg. vor sich zu gehen. Wird z. B. Benzyl-p-tolylketon auf dem

Wasserbade mit einer wss.-alkoh. Lsg. von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat erhitzt, so wird es anscheinend zuerst in das farblose Semicarbazon verwandelt, und bei weiterem Erhitzen entsteht unter Gelbfärbung das *Azin*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5CH_2}{CH_3C_6H_4}{>}C : N \cdot N : C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2C_6H_5}{C_6H_4CH_3}$. Gelbe Nadeln aus A.-Chlf., F. 172—173°, ll. in Chlf., wl. in A. Die B. der Azine aus aromatischen Semicarbazonen scheint demnach eine allgemeine Rk. darzustellen. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 63—64. 7/3.)

Posner.

H. v. Pechmann, *Über die Spaltung des Benzenylmethylimidchlorids.* Wie Wallach (Liebig's Ann. **184**. 79) gezeigt hat, sind aromatisch substituierte Imidchloride aromatischer SS., z. B. $C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot C_6H_5$, unzers. flüchtig, während aromatische u. aliphatische Imidchloride aliphatischer SS. beim Erhitzen unter Abspaltung von HCl und B. von zum Teil noch nicht aufgeklärten Prodd. zerfallen. Diese Beobachtungen scheinen sich dahin erweitern zu lassen, daſs aliphatisch substituierte Imidchloride aromatischer SS. sich in Chloralkyle und aromatische Nitrile, bezw. Polymerisationsprodd. der letzteren, spalten; denn das *Benzenylmethylimidchlorid*, $C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot CH_3$, zerfiel bei längerem Kochen oder wiederholtem Destillieren in *Chlormethyl*, CH_3Cl, und *Benzonitril*, $C_6H_5 \cdot CN$, bezw. *Kyaphenin*, $(C_6H_5 \cdot CN)_3$. Mit letzterem identisch ist die Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2367 (C. **95**. II. 1077) als Nadeln vom F. 230° beschriebene Verb., welche sich bildete, als das Imidchlorid unter 30 mm Druck destilliert wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 611—12. 12/3. [12/2.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.)

Stelzner.

H. v. Pechmann und **Otto Ansel**, *Über Vinylidenoxanilid und einige seiner Homologen.* Das Vinylidenoxanilid (I.) bildet sich nach v. Pechmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2791. 2878; C. **98**. I. 91. 92) durch Kochen von Oxanilid (II.) oder Glyoxim-N-phenyläther (III.) mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat; Zwischenprod. der Rk. ist das Oxyäthylidenoxanilid (IV.), über welches später berichtet werden soll. Daſs die Methylgruppe der Essigsäure bei dieser Synthese beteiligt ist, folgt daraus,

$$\text{I.}\ \genfrac{}{}{0pt}{}{CO-N(C_6H_5)}{CO-N(C_6H_5)}{>}C : CH_2 \qquad \text{II.}\ \genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot NH \cdot C_6H_5}{CO \cdot NH \cdot C_6H_5} \qquad \text{III.}\ \genfrac{}{}{0pt}{}{O}{C_6H_5 \cdot N}{>}CH : CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{N \cdot C_6H_5}$$

daſs nur solche Homologen dieser S. Abkömmlinge des Vinylidenoxanilids liefern, in welchen wenigstens noch ein H-Atom ihrer Methylgruppe vorhanden ist. — Wie das Oxanilid verhielten sich dessen drei Monocarbonsäuren u. die analogen p-Tolylverbb.; aus dem Glyoxim-N-1,3,4-xylyläther oder dem Oxalxylid waren dagegen keine Vinylidenverbb. erhältlich. — Wie bereits mitgeteilt wurde und jetzt noch bei einer Reihe von Homologen u. Analogen konstatiert wurde, können die Vinylidenverbb. in zwei verschiedenen Richtungen gespalten werden: Die Anilidspaltung (in Essigsäuren und Oxanilide) wird vorwiegend durch alkoh. SS., ferner durch Ammoniak und Anilin hervorgerufen, während alkoh. KOH die Amidinspaltung (in Oxalsäure u. Vinylidendiarylamine, $(R \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C : CH_2$, bezw. in durch Umlagerung aus letzteren hervorgehende Äthenylamidine, $[R \cdot C_6H_4 \cdot N : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot R) \cdot CH_3]$, einleitet; häufig begleitet auch die eine dieser Spaltungen die andere als Nebenrk. — Oxydationsverss., welche zu Diarylparabansäuren (V.) hätten führen sollen, verliefen wenig glatt. — Brom gab keine Additions-, sondern stets Substitutionsprodukte unter Eintritt des Halogens in die Methylengruppe der Seitenkette. — Die Anlagerung von Diazomethan gelang nicht. — Salpetrige S. erzeugte keine faſsbaren Substanzen. — Die Reduktion in neutraler Lsg. führte zu Äthylidenabkömmlingen, welche von alkoh. KOH in Oxalsäure und Äthylidendiarylamine, $(R \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CH_3$, aufgespalten wurden.

Experimentelles. Das *Vinylidenoxanilid* (I.) wurde, aufser auf den oben erwähnten Wegen, auch aus den drei Dicarbonsäuren des Oxanilids durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat gewonnen. — Vom *Bromvinylidenoxanilid* (VI.) tragen die Vff. noch nach, dafs das Halogenatom durch K-Acetat oder Ag_2O nicht

IV. $\left.\begin{array}{l}CO-N(C_6H_5)\\ CO-N(C_6H_5)\end{array}\right>C(OH)\cdot CH_3$ V $\left.\begin{array}{l}CO-N(C_6H_4\cdot R)\\ CO-N(C_6H_4\cdot R)\end{array}\right>CO$ VI. $\left.\begin{array}{l}CO-N(C_6H_5)\\ CO-N(C_6H_5)\end{array}\right>C:CH\cdot Br$

glatt entfernt werden kann, dafs beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure Oxanilid und *Bromessigsäure* entstehen, und dafs die bei der Einw. des alkoh. KOH sich bildende bromhaltige Base (*Bromäthenyldiphenylamidin?*) bei 159° schmilzt. — Löst man 2 g Vinylidenoxanilid in ca. 90%ig. A. und kocht nach Zugabe von 0,5 g $CaCl_2$ u. 20 g Zinkstaub 20 Minuten, so erhält man das *Äthylidenoxanilid* (VII.). Glänzende Täfelchen aus A.; F. 218—219°; unl. in verdd. SS.; l. in h. A., $CHCl_3$, Bzl.; zerfällt beim kurzen Kochen mit der berechneten Menge alkoh. KOH unter Abscheidung von K-Oxalat u. B. des *Äthylidendiphenyldiamins*, $(C_6H_5\cdot NH)_2CH\cdot CH_3$, von Eibner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1444; C. **97**. II. 279). — Der *Oxanilid-m-dicarbonsäuremethylester*, $CH_3O_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2CH_3$, bildet sich durch zweistündiges Erhitzen von m-Aminobenzoësäureester mit Oxalsäure über freier Flamme; Krystallpulver aus Bzl.; F. 236°; wird von Essigsäureanhydrid + Na-Acetat bei mehrstündigem Kochen in den *Vinylidenoxanilid-m-dicarbonsäuredimethylester* (VIII.) umgewandelt. Glänzende Nadeln aus A.; F. 194°; wl. in A., Bzl.; ll. in $CHCl_3$; wird von alkoh. KOH nicht verseift, sondern in Essigsäure und Oxaniliddicarbonsäureester gespalten. — Zur Darst. des *Vinyliden-p-oxaltoluids*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$, erhitzt man am besten den Glyoxim-N-p-tolyläther mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat nur bis zum beginnenden Kochen; glänzende Schuppen aus A.; F. 178°; wl. in A.; ll. in Chlf.; giebt durch Erwärmen mit der berechneten Menge alkoh. KOH *Äthenyl-*

VII. $\left.\begin{array}{l}CO-N(C_6H_5)\\ CO-N(C_6H_5)\end{array}\right>CH\cdot CH_3$ VIII. $\left.\begin{array}{l}CO-N(C_6H_4\cdot COOCH_3)\\ CO-N(C_6H_4\cdot COOCH_3)\end{array}\right>C:CH_2$

p-ditolylamidin, $C_{16}H_{18}N_2$, verfilzte Nädelchen aus A., die bei 121—121,5° schm. — *Äthyliden-p-oxaltoluid*, $C_{18}H_{18}O_2N_2$, ging aus der Vinylidenverb. durch Reduktion in neutraler Fl. hervor; längliche, zugespitzte oder schief abgeschnittene, diamantglänzende Täfelchen aus A., F. 223°; ergab beim Erwärmen mit alkoh. KOH das *Äthyliden-p-ditolylamin*, $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH\cdot CH_3$, bei 61° schm. Warzen aus A., die von w. SS. in p-Toluidin und Acetaldehyd gespalten werden u. durch Kondensation dieser Körper in wss.-alkal. Lsg. wieder erhältlich sind. — Tropft man in wenig $CHCl_3$ gelöstes Brom zu einer eisgekühlten Auflösung des Vinylidenoxaltoluids im gleichen Solvens, so entsteht *Bromvinyliden-p-oxaltoluid*, $C_{18}H_{15}O_2N_2Br$, Prismen aus A., die oberhalb 140° braun werden und bei 160° schmelzen. — Das *Bromäthenyl-p-ditolylamidin*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2Br$, erhält man, neben oxalsaurem K, durch 10—15 Minuten währendes Kochen der eben beschriebenen Verb. mit alkoh. KOH; glänzende Blättchen aus A., die bei 160° braun werden und bei

IX. $\left.\begin{array}{l}CO-N(C_6H_5)\\ CO-N(C_6H_5)\end{array}\right>C:CH\cdot CH_3$ X. $\left.\begin{array}{l}CO-N(C_6H_5)\\ CO-N(C_6H_5)\end{array}\right>C:C(CH_3)_2$

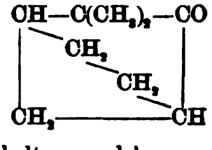
166—167° schm.; l. in verdd. SS.; kochende SS. spalten in p-Toluidin u. Bromessigsäure; Nitrit und $KMnO_4$ fällen krystallinische Ndd. — Pikrat. Gelbes Krystallpulver; F. 148°. — *Methylvinylidenoxanilid* (IX.), aus Glyoxim-N-phenyläther, Propionsäureanhydrid und geschm. Na-Propionat bereitet; kleine Prismen aus $CHCl_3$ + Lg.; F. 274—275°; wl. in A., Aceton, Bzl.; ll. in h. Eg. — Durch Erwärmen mit

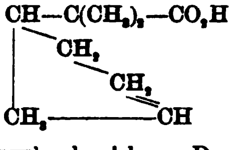
alkoh. KOH entsteht *Propionyldiphenylamidin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(: N \cdot C_6H_5) \cdot C_2H_5$; Nadeln aus verd. A., F. 105°; liefert mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. einen roten, krystallinischen Nd., der nach einiger Zeit braun wird. — *Dimethylvinylidenoxanilid* (X.), aus Oxanilid, Isobuttersäureanhydrid u. Na-Isobutyrat; glänzende Nadeln aus A., F. 196—198°; l. in h. A., $CHCl_3$. — Die Aufspaltung mit alkoh. KOH ergab *Isobutenyldiphenylamidin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(: N \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$; durchsichtige Prismen aus A., F. 90—91°; wurde auch aus Isobutylanilid und Anilin durch Einw. von PCl_5 gewonnen. — Das *Dimethyläthylessigsäureanhydrid*, $[(C_2H_5)(CH_3)_2C \cdot CO]_2O$, ein eigentümlich riechendes Liquidum vom Kp. 227—228°, liefs sich nicht zur Darst. von Vinylidenverbb. verwerten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 613—21. 12/3. [12/2.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

Eugène Charabot, *Über die Modifikationen, welche das Lavendelöl während der Vegetation erleidet.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 183—89. 5/3. — C. **1900**. I. 506.) HESSE.

Eugène Charabot, *Bemerkungen über die Veränderungen und Wanderungen der Linaloolverbindungen bei den Pflanzen.* Bei seinen Unterss. über die Bestandteile einiger ätherischer Öle hat Vf. gefunden, dafs das Linalool sich zuerst zum Teil in Ester, zum Teil in Terpene verwandelt. Die ersten Umwandlungen, welche dieser Terpenalkohol in der Pflanze erleidet, rühren also von Wasserabspaltungen her, welche unter dem Einflufs des Chlorophylls erfolgen. Das äther. Öl aus Orangenblättern enthält ca. 70% Ester des Linalools und Geraniols und ca. 25—30% freie Terpenalkohole. Limonen ist nur in geringer Menge am Anfange der Vegetation darin enthalten. Bei der Entw. der Blätter entstehen keine Ester, sondern Limonen wird gebildet. Ein aus Blättern, welche ihr Maximum an Färbung erreicht hatten, bereitetes Öl enthielt nur 50% Ester und zeigte nur ein Drehungsvermögen von —1° 30′, anstatt —5 bis 6° beim normalen Öle. — Gelangt das Öl in die Blüten, so wird es rechtsdrehend. Der Gehalt an Limonen wird also gröfser, dagegen ist der Estergehalt geringer (15%) und ebenfalls der Gesamtalkoholgehalt kleiner (50%) geworden. Auch die Menge des Geraniols scheint sich bei dem Öl aus Blüten (Neroliöl) im Verhältnis zu dem Gehalt an Linalool vergröfsert zu haben. Gelangt bei der Weiterentwickelung der Pflanze das Öl in die Schalen der Orange, so vermehrt sich der Gehalt des Öles an Limonen beträchtlich, die Alkohole verschwinden fast. Linalool giebt durch Wasserabspaltung Limonen und Geraniol, durch Oxydation Citral. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 189—91. 5/3. Sorbonne.) HESSE.

E. E. Blaise und **G. Blanc**, *Über das Camphenylon.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences vergl. S. 126). Die von JAGELKI (vergl. l. c.) dem Camphenylon zugeschriebene Konstitutionsformel kann nicht richtig sein. Denn in diesem Falle müfste die Camphoceensäure durch Esterifizierung in saurer Lsg. in Isolauronolsäure umgewandelt werden, die Reduktion des Camphoceensäurenitrils müfste Dihydroisolauronamin oder, wenn sie nur partiell verläuft, α-Aminocampholen ergeben. Die von den Vff. unternommenen Verss., über welche früher (l. c.) bereits berichtet wurde, haben diese Annahmen aber nicht bestätigt. Aufserdem haben Vff. noch

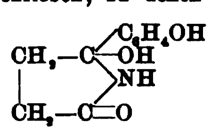
I. 

II. 

Resultate erhalten, welche von den Angaben JAGELKI's abweichen. Das Camphoceensäurenitril scheint aus zwei Verbb. zu bestehen, denn es entstehen beim Verseifen zwei SS. u. bei der Reduktion zwei Basen (vgl. l. c.). Vff. folgern aus ihren

Succinimid wirken lassen und dabei farblose, krystallisierte Verbb. konstanter Zus. erhalten, die an der Luft allmählich den Phenolkörper verlieren. So setzten sich aus einer Lsg. von 20 g Phenol und 20 g Succinimid in 20 g sd. W. Krystalle ab, die, aus sd. W. unter Zusatz von etwas Phenol umkrystallisiert, bei 58—64° schm. und dem klinorhombischen System (van Lier) angehören. Auch aus einer Lsg. von 7 g Phenol und 5 g Succinimid in 15 ccm sd. Bzl. erhielt Vf. dieselbe *Verbindung* $C_6H_6O + C_4H_5O_2N$, ll. in W. u. Aceton, unl. in CS_2 u. PAe., die durch trockenen Ä. zers. wird. — Aus einer Lsg. von p-Bromphenol (7 g) u. Succinimid (6 g) in sd. W. (8 g) krystallisierte die *Verbindung* $C_6H_5BrO + C_4H_5O_2N$, F. 74—78°, während eine Lsg. von p-Kresol (6 g) und Succinimid (6 g) in W. (8 g) die *Verbindung* $C_7H_8O + C_4H_5O_2N$, F. 60—70°, lieferte.

Trotz der grofsen Leichtigkeit, mit der diese Körper ihr Phenol verlieren, glaubt Vf., ihnen doch eine spezielle atomistische Formel zuschreiben zu können. Errera und Gasparini (Gaz. chim. ital. **24**. I. 70; C. **94**. I. 732) haben gewisse Phtaleïne beschrieben, zu denen vielleicht die Additionsprodd. von Succinimid und Phenolen in Beziehung stehen; dem aus Phenol erhaltenen Körper schreibt Vf. danach die nebenstehende Konstitution zu.



An desinfizierender Wirkung steht nach der Unters. von Beyerinck das Succinimidphenol dem Phenol nicht nach, und können vielleicht diese Verbb. zur Bereitung konz. Phenollsgg. verwandt werden. Allerdings löst sich Thiophenol nicht in succinimidhaltigem W., wohl aber Guajakol, doch konnte Vf. eine krystallisierte Guajakol-Succinimidverb. bisher nicht isolieren. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 32—35. 8/3. [Januar.] Chem. Lab. Polytechnikum Delft.) Roth.

C. A. Lobry de Bruyn und **W. Alberda van Ekenstein**, *Die d-Sorbose und die l-Sorbose (ψ-Tagatose) und ihre Konfiguration.* Vf. haben nach der Methode von Bertrand (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 900; C. **96**. I. 1201 und Ann. Inst. Pasteur **12**. 385; C. **98**. II. 362) und nach speziellen Angaben desselben mittels Bacterium xylinum *Sorbose* aus Sorbit in einer Ausbeute von 25—30 % dargestellt, die Sorbose, sowie die *ψ-Tagatose* (s. Vff., Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 267; C. **97**. II. 1173) nach allen Seiten hin studiert und gefunden, dafs

1. die Konfiguration der d-Sorbose der Formel I. entspricht, und dafs
2. die ψ-Tagatose als l-Sorbose der Konfiguration II. anzusehen ist.

```
      OH H  OH                          H  OH H
I.  CH2OH·C · C · C · CO·CH2OH     II.  CH2OH · C · C · C·CO·CH2OH
         H  OH H                           OH H  OH
```

Experimenteller Teil. *d-* u. *l-Sorbose* schm. bei gleich schnellem Erhitzen bei 154°; denselben F. zeigt auch ihre racemische Verb. D^{17}. 1,612. Die D. der racemischen Verb. — vielleicht waren es aber nur Mischkrystalle der beiden Antipoden — wurde höher, zu 1,638, gefunden. $[\alpha]_D$ für d-Sorbose: a. für eine 4%ige Lsg. = —42,7°, b. für eine 1%ige Lsg. = —40,3°; $[\alpha]_D$ für l-Sorbose: a. für eine 4%ige Lsg. = +42,3°, b. für eine 1%ige Lsg. = +40,1°. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab für l-Sorbose in W. die Zahl 177,5, Theorie 180. Auch krystallographisch (van Lier) erwiesen sich die beiden Sorbosen identisch; sie gehören dem rhombischen System an. Löslichkeitsbestimmungen in W., absolutem Methyl- und Äthylalkohol ergaben dieselben Werte. Die aus den beiden Sorbosen bereiteten *Sorbosazone* zeigten nach dem Umkrystallisieren aus sd. W., statt des früher dazu benutzten A., gleichen F., gleiche Löslichkeit und ein gleiches, aber entgegengesetztes Rotationsvermögen. Völlig identisch mit dem l-Sorbosazon erwies sich das aus der l-Gulose dargestellte *l-Gulosazon.*

Bei der Behandlung mit Methylalkohol, der 1—2% gasförmiger HCl enthielt, lieferte die l-Sorbose das krystallisierte *Methyl-l-sorbosid*, F. 119°, $[\alpha]_D = +88,5°$. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wss. schwach alkal. stark abgekühlter Lsg. gab die gewöhnliche Sorbose *d-Sorbit* und *d-Idit*, die l-Sorbose dagegen *l-Sorbit* und *l-Idit*. Diese Hexite wurden zunächst durch A. abgeschieden und mittels Benzaldehyd und 50%iger H_2SO_4, resp. konz. HCl in die betreffenden Benzalverbb. (s. Vff., Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 150; C. **99**. I. 1210) übergeführt, die sich infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Aceton leicht trennen liefsen. Das bisher unbekannte *Dibenzal-l-sorbit* erwies sich als der völlige Antipode des *Dibenzal-d-sorbits*, F. 160°, und ebenso verhielten sich zu einander das *Tribenzal-d-idit* u. *Tribenzal-l-idit*. (Bei Verwendung von HCl statt H_2SO_4 bei der Bereitung der Benzalverbb. entstand statt des Dibenzal-d-sorbits das bisher unbekannte *Tribenzal-d-sorbit*.) Die Hexite selbst gewannen Vff. nach E. Fischer u. Stahel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2144) durch Zers. der Benzalverbb. mittels sd. verd. H_2SO_4. Dabei liefs sich der bisher nur als Sirup bekannte *l-Idit* in harten, stark hygroskopischen Krystallen erhalten. Vff. stellten auch noch nach der Methode von Tollens mittels Formalin die Triformalverbb. ihrer Hexite dar: *Triformal-d-sorbit* u. *-l-sorbit*, F. 202°, $[\alpha]_D = -30°$, resp. $+30°$, sowie *Triformal-d-idit* u. *-l-idit*, F. 262°, $[\alpha]_D = -8°$, resp. $+8°$.

Vff. erörtern dann die B. der l-Sorbose aus der d-Galaktose, wobei sie als Zwischenprod. die d-Tagatose annehmen. Wie aber die l-Sorbose sich durch Alkali zum Teil in d-Galaktose zurückverwandeln läfst, mufs auch die d-Sorbose mit Alkali l-Galaktose liefern, wie es der Vers. auch bestätigte. Zum Schlufs weisen Vff. darauf hin, dafs man jetzt die folgenden Reihen von drei Hexosen (zwei Aldosen und eine Ketose) kennt, die dasselbe Osazon liefern:

1. d- und l-Glucose, -Fruktose und -Mannose;
2. d- und l-Glucose, -Sorbose und -Idose;
3. d-Galaktose, -Tagatose und -Talose.

(Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 1—11. 8/3. [Dez. 1899.] Amsterdam.) Roth.

V. Merz und **H. Strasser**, *Diamidiertes Dixenylamin.* Aus *Benzidin* und salzsaurem Benzidin entsteht beim Erhitzen auf 280—300° und gutem Rühren unter Ammoniakabspaltung nach der Gleichung:

$$C_{12}H_8(NH_2)_2 + C_{12}H_8(NH_2)_2\cdot 2HCl = NH_3 + C_{24}H_{21}N_3\cdot 2HCl$$

Diamidodixenylamin, $C_{24}H_{21}N_3 = NH(C_{12}H_8\cdot NH_2)_2$. Bei der Rk. mufs die Luft durch Leuchtgas abgeschlossen werden; die Rk. geht weiter unter andauernder NH_3-Entwickelung u. B. komplizierterer Prodd. Dem Rohprod. wird das Benzidin durch h. W. und Sodalsg. entzogen, der Rückstand bei 3 mm Druck destilliert, das bei 370 bis 390° übergehende mit Ä. erschöpft, nochmals destilliert und aus viel Bzl. krystallisiert. Feine weifse Blättchen. F. im zugeschmolzenen Röhrchen 220—221°. In h. Anilin ll., in h. Bzl., Toluol, A. wl. Ist mit überhitzten Wasserdämpfen flüchtig. Färbt sich an der Luft, besonders beim Erwärmen, braun. Die Salze sind in W. swl. $C_{24}H_{21}N_3\cdot 2HCl$; aus der h. Bzl.-Lsg. der Base durch verd. Salzsäure; flockiger, dann körnig werdender, gelblicher Nd. (J. pr. Chem. [2] **61**. 103—7. 22/2. Basel. Wissenschaftl. Lab. der Baseler chemischen Fabrik.) Rassow.

V. Merz und **H. Strasser**, *Über die Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzophenon auf α-Dinaphtylbenzidin.* *Tetramethyldiamidobenzophenon* reagiert mit *α-Dinaphtylbenzidin* nicht so, dafs unter Austritt von Wasserstoff aus je einem Naphtylkomplex ein fuchsinartiges Prod. entsteht, sondern so, dafs auch bei Verwendung eines Überschusses der Ketobase immer nur ein Naphtylkomplex in Rk. tritt unter B. der *Verbindung* $C_{44}H_{42}N_4Cl = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_{12}H_8\cdot NHCl:C_{10}H_6:C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$.

Darst. in geschmolzenem Naphtalin bei 110—115° durch $POCl_3$ unter gutem Rühren; Auskochen mit Bzl und Toluol, Aufnehmen in konz. Salzsäure und Fällen mit W. bis im Filtrat kein unangegriffenes Keton durch Ammoniak mehr abgeschieden wird. Blaue Flocken, die zu einer dunkelkupferfarbenen, metallglänzenden M. zusammentrocknen. In A. ll., in h. W. mit dunkelblauer Farbe wl. (J. pr. Chem. [2] **61.** 107—9. 22/2. Basel. Wissenschaftl. Lab. der Baseler chem. Fabrik.) Rassow.

V. Merz u. **H. Strasser**, *Zur Darstellung des Resorcinmonomethyläthers.* Von den Methoden zur Darst. des *Resorcinmonomethyläthers* (vergl. Habermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10.** 868; Tiemann und Parrisius, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13.** 2362; Wallach und Wüsten, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16.** 151) hat sich die der letztgenannten als praktischste bewährt. Gleiche Mol. Resorcin und $KHSO_4$ werden mit 4 Mol. Holzgeist auf 165—170° erhitzt; Dimethylresorcin entsteht sehr wenig. Das durch Alkalien abgetrennte Gemisch von Resorcin und Monomethyläther wird überdestilliert (Kp. 245—290°) u. durch Verrühren mit Bzl. (1 g Resorcin löst sich bei 24° erst in 435 ccm Bzl.) und schließlich durch Ausschütteln der Bzl.-Lsg. mit W. getrennt. *Monomethylresorcin*, Ausbeute 35 %, zeigt den Kp. 243,3—244,3° (korr.); es ist schon auf dem Wasserbad u. mit Wasserdampf erheblich flüchtig. In resorcinhaltigem W. ist es leichter l. als in reinem. (J. pr. Chem. [2] **61.** 109—13. 22/2. Basel. Wissenschaftl. Lab. der Baseler chem. Fabrik.) Rassow.

V. Merz, *Berichtigung. Trinitronaphtol („Naphtopikrinsäure") aus Dinitro-α-naphtol* ist zuerst von Å. O. G. Ekstrand (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11.** 162) durch HNO_3 gewonnen, dann von Diel und Merz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11.** 1161) in Ggw. von H_2SO_4; F. 177°; vgl. Kehrmann u. Haberkant, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 2420; C. **98.** II. 1059. (J. pr. Chem. [2] **61.** 113. 22/2.) Rassow.

R. Behrend u. **Ferd. C. Meyer**, *Über die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aminocrotonsäureester.* Von den beiden *Dimethyluracilen*, welche nach Behrend u. Dietrich (Liebig's Ann. **309.** 260; C. **1900.** I. 21) bei der Methylierung des Methyluracils (I.) entstehen, konnte von den Genannten für die β-Verb. die Formel II. festgelegt werden, da die Substanz bei der oxydierenden Spaltung, neben Oxalsäure, Essigester und einer Monomethyloxalursäure, Methylacetylharnstoff, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot COCH_3$, lieferte. Da jedoch α- und β-Dimethyluracil mit $KMnO_4$ dieselbe Methyloxalursäure (III.) ergaben, so nahmen Behrend u. Dietrich an, daß in der

I. $\begin{matrix} NH-CO-NH \\ | \qquad\qquad | \\ CO-CH{=}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH_3\cdot N-CO-NH \\ | \qquad\qquad | \\ CO-CH:C\cdot CH_3 \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} CH_3\cdot N-CO-NH_2 \\ | \\ CO-COOH \end{matrix}$

α-Verb. die neu eingetretene Methylgruppe am gleichen Stickstoffatom haftet, wie in der β-Verb. Diese Voraussetzung hat sich in der Zwischenzeit als nicht zutreffend erwiesen; die α-Verb. ist ein Strukturisomeres (IV.) der β-Verb. — Die Konsequenz dieser Thatsache ist, daß die *δ-Methylharnsäure* im Sinne der Fischer'schen Anschauung eine **3**-Methylharnsäure darstellt, während Behrend und Dietrich in ihr eine **1**-Methylharnsäure vermutet haben. — Behufs Gewinnung von Methyluracilen genau bekannter Konstitution haben die Vff. die Anlagerung von Cyansäure und Alkylisocynaten an Aminocrotonsäureester und Alkylaminocrotonsäureester bewirkt; die so gewonnenen alkylierten Uraminocrotonsäureester müssen bei der Verseifung die gesuchten alkylierten Methyluracile liefern. Bisher hat sich ergeben, daß *Aminocrotonsäureester*, $CH_3 \cdot C(NH_2) : CH \cdot COOC_2H_5$, mit *Phenylisocyanat*, $CO : N \cdot C_6H_5$, in äther. Lsg. oder ohne Verdünnungsmittel beim Stehenlassen, bezw. gelinden Erwärmen unter B. von zwei isomeren Verbb. $C_{13}H_{16}N_2O_3$ reagiert, welche durch Ä. getrennt werden können. Die in Ä. ll. Substanz ist der erwartete *Phenyluramino-*

crotonsäureester, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$; glasglänzende breite Nadeln aus viel PAe.; F. 98—99°; wird von w. KOH leicht gel.; die Lsg. scheidet beim Ansäuern *Methylphenyluracil* (V.) ab, Krystalle aus ziemlich viel h. W., die

$$\text{IV.}\ \begin{array}{l} NH-CO-N\cdot CH_3 \\ \dot{C}O-CH{=}\dot{C}\cdot CH_3 \end{array} \quad \text{V.}\ \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N-CO-NH \\ \dot{C}O-CH{=}\dot{C}\cdot CH_3 \end{array} \quad \text{VI.}\ \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N-CS-NH \\ \dot{C}O-CH{=}\dot{C}\cdot CH_3 \end{array}$$

unter geringer Zers. bei 243—246° schm. — Der in Ä. schwerer l. Anteil des Rk.-Prod. scheidet sich aus A. in Nadeln vom F. 125—126° ab; dafs dieser Substanz die Konstitution $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, beizulegen ist, folgt daraus, dafs sie bei vorsichtiger Auflösung in konz. Schwefelsäure das *Acetmalonsäureesteranilid*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, (Prismen aus h. A.; F. 56—57°) ergiebt, welches MICHAEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1794; C. **96**. II. 344) aus Natracetessigester und Phenylisocyanat synthetisiert hat. — Bei der Einw. des *Phenylsenföls* auf Aminocrotonsäureester entsteht, neben einem dicken Öl, der bei 135° schm. *Phenylthiouraminocrotonsäureester*, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, welcher durch Verseifung in *Methylphenylthiouraxil* (VI.) vom F. 255° überführbar ist. — *Methylsenföl*, $CS : N \cdot CH_3$, giebt bei der gleichen Rk., neben öligen Substanzen, einen bei 146—147° schm., noch nicht näher untersuchten Körper. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 621—24. 12/3. [17/2.] Organ.-chem. Lab. der Kgl. Techn. Hochschule Hannover.) STELZNER.

F. Stanley Kipping und **Harold Peters**, *Jodoniumverbindungen vom Typus* $JR^1R^2R^3$ *und die Konfiguration des Jodatoms*. HARTMANN und MEYER haben vor einigen Jahren gezeigt, dafs man beim Schütteln eines Gemisches von Jodosobenzol und Jodoxybenzol mit Silberoxyd und W. Diphenyljodoniumhydroxyd, $(C_6H_5)_2JOH$, erhält. Die Vff. benutzen diese Rk. zur Darst. von Jodoniumverbb., welche verschiedene aromatische Radikale enthalten. *Phenyl-p-tolyljodoniumhydroxyd*, $C_6H_5 \cdot JOH \cdot C_6H_4CH_3$, entsteht aus Jodosobenzol und p-Jodoxytoluol neben seinem Jodat. Wird leicht als Jodid, $C_6H_5 \cdot JJ \cdot C_6H_4CH_3$, isoliert, das aus W. in farblosen Nadeln krystallisiert, die sich bei 153° zers. Die B. findet nach folgender Rk. statt:

$$C_6H_5JO + CH_3-C_6H_4-JO_2 + AgOH = C_6H_5 \cdot JOH \cdot C_6H_4CH_3 + AgJO_3.$$

Dasselbe Prod. entsteht aus Jodosotoluol und Jodoxybenzol. Dies zeigt, dafs zwei von den drei Valenzen des Jodatoms zu der dritten symmetrisch liegen. Verss., das Phenyltolyljodoniumhydroxyd in enantiomorphe Komponenten zu spalten, waren erfolglos. Wird das Jodid mit Silberbromcamphersulfonat in alkoh. Lsg. behandelt, so entsteht *Phenyl-p-tolyljodoniumbromcamphersulfonat*, $(C_6H_5)(CH_3C_6H_4)JSO_3 \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Krystalle aus verd. A. (mit Krystallwasser). Aus den beiden Jodiden aus den verschiedenen Darstellungsmethoden resultiert das gleiche Bromcamphersulfonat. Versucht man, das letztere fraktioniert zu krystallisieren, so sind alle Fraktionen chemisch und optisch identisch. In verd. Methylalkohol ist $[\alpha]_D = +45—47°$ und demnach $[M]_D$ = ca. +283°. Da nun für die S. $[M]_D = +270°$ (in wss. Lsg.) ist, so scheinen alle Fraktionen der Jodoniumbase optisch inaktiv zu sein. Wahrscheinlich liegen also die drei Valenzen des Jodatoms in einer Ebene. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 62—63. 7/3.) POSNER.

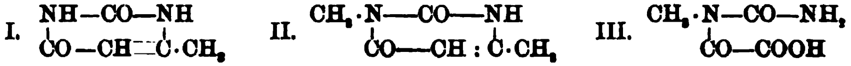
H. v. Pechmann, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf Pikrylacetat*. Wie HEINKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1395; C. **98**. II. 196) festgestellt hat, reagiert symmetrisches Trinitrobenzol mit 4 Mol. Diazomethan, von welchen eines vollkommen, die drei anderen dagegen, unter Abgabe ihres N-Gehaltes, als Methylengruppen aufgenommen werden; symmetrisches Trinitrotoluol, Pikrylchlorid und Pikrylacetat reagieren nur mit 3 Mol. Diazomethan, von denen wiederum nur eines vollkommen, die beiden anderen jedoch nur unter N-Verlust addiert werden. — Die Aufklärung

Darst. in geschmolzenem Naphtalin bei 110—115° durch $POCl_3$ unter gutem Rühren; Auskochen mit Bzl und Toluol, Aufnehmen in konz. Salzsäure und Fällen mit W. bis im Filtrat kein unangegriffenes Keton durch Ammoniak mehr abgeschieden wird. Blaue Flocken, die zu einer dunkelkupferfarbenen, metallglänzenden M. zusammentrocknen. In A. ll., in h. W. mit dunkelblauer Farbe wl. (J. pr. Chem. [2] **61**. 107—9. 22/2. Basel. Wissenschaftl. Lab. der Baseler chem. Fabrik.) RASSOW.

V. Merz u. **H. Strasser**, *Zur Darstellung des Resorcinmonomethyläthers.* Von den Methoden zur Darst. des *Resorcinmonomethyläthers* (vergl. HABERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 868; TIEMANN und PARRISIUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 2362; WALLACH und WÜSTEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 151) hat sich die der letztgenannten als praktischste bewährt. Gleiche Mol. Resorcin und $KHSO_4$ werden mit 4 Mol. Holzgeist auf 165—170° erhitzt; Dimethylresorcin entsteht sehr wenig. Das durch Alkalien abgetrennte Gemisch von Resorcin und Monomethyläther wird überdestilliert (Kp. 245—290°) u. durch Verrühren mit Bzl. (1 g Resorcin löst sich bei 24° erst in 435 ccm Bzl.) und schließlich durch Ausschütteln der Bzl.-Lsg. mit W. getrennt. *Monomethylresorcin*, Ausbeute 35 %, zeigt den Kp. 243,3—244,3° (korr.); es ist schon auf dem Wasserbad u. mit Wasserdampf erheblich flüchtig. In resorcinhaltigem W. ist es leichter l. als in reinem. (J. pr. Chem. [2] **61**. 109—13. 22/2. Basel. Wissenschaftl. Lab. der Baseler chem. Fabrik.) RASSOW.

V. Merz, *Berichtigung. Trinitronaphtol („Naphtopikrinsäure") aus* Dinitro-α-naphtol ist zuerst von Å. O. G. EKSTRAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 162) durch HNO_3 gewonnen, dann von DIEL und MERZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1161) in Ggw. von H_2SO_4; F. 177°; vgl. KEHRMANN u. HABERKANT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2420; C. **98**. II. 1059. (J. pr. Chem. [2] **61**. 113. 22/2.) RASSOW.

R. Behrend u. **Ferd. C. Meyer**, *Über die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aminocrotonsäureester.* Von den beiden *Dimethyluracilen*, welche nach BEHREND u. DIETRICH (LIEBIG's Ann. **309**. 260; C. **1900**. I. 21) bei der Methylierung des Methyluracils (I.) entstehen, konnte von den Genannten für die β-Verb. die Formel II. festgelegt werden, da die Substanz bei der oxydierenden Spaltung, neben Oxalsäure, Essigester und einer Monomethyloxalursäure, Methylacetylharnstoff, $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot COCH_3$, lieferte. Da jedoch α- und β-Dimethyluracil mit $KMnO_4$ dieselbe Methyloxalursäure (III.) ergaben, so nahmen BEHREND u. DIETRICH an, daß in der



α-Verb. die neu eingetretene Methylgruppe am gleichen Stickstoffatom haftet, wie in der β-Verb. Diese Voraussetzung hat sich in der Zwischenzeit als nicht zutreffend erwiesen; die α-Verb. ist ein Strukturisomeres (IV.) der β-Verb. — Die Konsequenz dieser Thatsache ist, daß die *δ-Methylharnsäure* im Sinne der FISCHER'schen Anschauung eine 3-Methylharnsäure darstellt, während BEHREND und DIETRICH in ihr eine 1-Methylharnsäure vermutet haben. — Behufs Gewinnung von Methyluracilen genau bekannter Konstitution haben die Vff. die Anlagerung von Cyansäure und Alkylisocynaten an Aminocrotonsäureester und Alkylaminocrotonsäureester bewirkt; die so gewonnenen alkylierten Uraminocrotonsäureester müssen bei der Verseifung die gesuchten alkylierten Methyluracile liefern. Bisher hat sich ergeben, daß *Aminocrotonsäureester*, $CH_3\cdot C(NH_2):CH\cdot COOC_2H_5$, mit *Phenylisocyanat*, $CO:N\cdot C_6H_5$, in äther. Lsg. oder ohne Verdünnungsmittel beim Stehenlassen, bezw. gelinden Erwärmen unter B. von zwei isomeren Verbb. $C_{13}H_{16}N_2O_3$ reagiert, welche durch Ä. getrennt werden können. Die in Ä. ll. Substanz ist der erwartete *Phenyluramino-*

crotonsäureester, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)$: $CH \cdot COOC_2H_5$; glasglänzende breite Nadeln aus viel PAe.; F. 98—99°; wird von w. KOH leicht gel.; die Lsg. scheidet beim Ansäuern *Methylphenyluracil* (V.) ab, Krystalle aus ziemlich viel h. W., die

IV. $\begin{array}{l} NH-CO-N \cdot CH_3 \\ \mid \qquad\qquad\quad \mid \\ CO-CH{=}C \cdot CH_3 \end{array}$ V. $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N-CO-NH \\ \qquad\quad \mid \qquad\qquad \mid \\ \qquad\quad CO-CH{=}C \cdot CH_3 \end{array}$ VI. $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N-CS-NH \\ \qquad\quad \mid \qquad\qquad \mid \\ \qquad\quad CO-CH{=}C \cdot CH_3 \end{array}$

unter geringer Zers. bei 243—246° schm. — Der in Ä. schwerer l. Anteil des Rk.-Prod. scheidet sich aus A. in Nadeln vom F. 125—126° ab; dafs dieser Substanz die Konstitution $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, beizulegen ist, folgt daraus, dafs sie bei vorsichtiger Auflösung in konz. Schwefelsäure das *Acetmalonsäureesteranilid*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, (Prismen aus h. A.; F. 56—57°) ergiebt, welches MICHAEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1794; C. **96**. II. 344) aus Natracetessigester und Phenylisocyanat synthetisiert hat. — Bei der Einw. des *Phenylsenföls* auf Aminocrotonsäureester entsteht, neben einem dicken Öl, der bei 135° schm. *Phenylthiouraminocrotonsäureester*, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5):CH \cdot CO_2C_2H_5$, welcher durch Verseifung in *Methylphenylthiouracil* (VI.) vom F. 255° überführbar ist. — *Methylsenföl*, $CS:N \cdot CH_3$, giebt bei der gleichen Rk., neben öligen Substanzen, einen bei 146—147° schm., noch nicht näher untersuchten Körper. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 621—24. 12/3. [17/2.] Organ.-chem. Lab. der Kgl. Techn. Hochschule Hannover.) STELZNER.

F. Stanley Kipping und **Harold Peters**, *Jodoniumverbindungen vom Typus* $JR^1R^2R^3$ *und die Konfiguration des Jodatoms.* HARTMANN und MEYER haben vor einigen Jahren gezeigt, dafs man beim Schütteln eines Gemisches von Jodosobenzol und Jodoxybenzol mit Silberoxyd und W. Diphenyljodoniumhydroxyd, $(C_6H_5)_2JOH$, erhält. Die Vff. benutzen diese Rk. zur Darst. von Jodoniumverbb., welche verschiedene aromatische Radikale enthalten. *Phenyl-p-tolyljodoniumhydroxyd*, $C_6H_5 \cdot JOH \cdot C_6H_4CH_3$, entsteht aus Jodosobenzol und p-Jodoxytoluol neben seinem Jodat. Wird leicht als Jodid, $C_6H_5 \cdot JJ \cdot C_6H_4CH_3$, isoliert, das aus W. in farblosen Nadeln krystallisiert, die sich bei 153° zers. Die B. findet nach folgender Rk. statt:

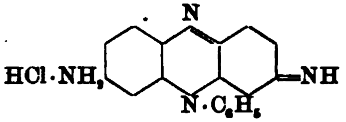
$$C_6H_5JO + CH_3{-}C_6H_4{-}JO_2 + AgOH = C_6H_5 \cdot JOH \cdot C_6H_4CH_3 + AgJO_3.$$

Dasselbe Prod. entsteht aus Jodosotoluol und Jodoxybenzol. Dies zeigt, dafs zwei von den drei Valenzen des Jodatoms zu der dritten symmetrisch liegen. Verss., das Phenyltolyljodoniumhydroxyd in enantiomorphe Komponenten zu spalten, waren erfolglos. Wird das Jodid mit Silberbromcamphersulfonat in alkoh. Lsg. behandelt, so entsteht *Phenyl-p-tolyljodoniumbromcamphersulfonat*, $(C_6H_5)(CH_3C_6H_4)JSO_3 \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Krystalle aus verd. A. (mit Krystallwasser). Aus den beiden Jodiden aus den verschiedenen Darstellungsmethoden resultiert das gleiche Bromcamphersulfonat. Versucht man, das letztere fraktioniert zu krystallisieren, so sind alle Fraktionen chemisch und optisch identisch. In verd. Methylalkohol ist $[\alpha]_D = +45—47°$ und demnach $[M]_D$ = ca. +283°. Da nun für die S. $[M]_D = +270°$ (in wss. Lsg.) ist, so scheinen alle Fraktionen der Jodoniumbase optisch inaktiv zu sein. Wahrscheinlich liegen also die drei Valenzen des Jodatoms in einer Ebene. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 62—63. 7/3.) POSNER.

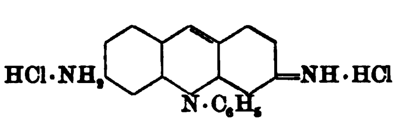
H. v. Pechmann, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf Pikrylacetat.* Wie HEINKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1395; C. **98**. II. 196) festgestellt hat, reagiert symmetrisches Trinitrobenzol mit 4 Mol. Diazomethan, von welchen eines vollkommen, die drei anderen dagegen, unter Abgabe ihres N-Gehaltes, als Methylengruppen aufgenommen werden; symmetrisches Trinitrotoluol, Pikrylchlorid und Pikrylacetat reagieren nur mit 3 Mol. Diazomethan, von denen wiederum nur eines vollkommen, die beiden anderen jedoch nur unter N-Verlust addiert werden. — Die Aufklärung

George F. Jaubert, *Über die Diazotierung des Safranins.* Das Safranin bildet einsäurige rote Salze, zweisäurige blaue Salze und dreisäurige grüne Salze. Von diesen drei Salzen sind nur die roten Salze unzers. in W. lösl. und färben gebeizte Baumwolle rot. Für diese Salze allein soll der Name Safranin gebraucht werden. Vf. hat nun diese verschiedenen Salze diazotiert und gefunden, daſs eine wss. verd. Lsg. des Phenosafraninchlorhydrats unter den gewöhnlichen Diazotierungsbedingungen nur eine Monodiazoverb. bildet, daſs also das Salz alle Eigenschaften eines wirklichen Monamins zeigt. Infolgedessen muſs diesem Salz die Formel I. gegeben werden. — Das blaue Dichlorhydrat des Phenosafranins hat ebenfalls nur eine diazotierbare Aminogruppe und kommt demselben daher die Formel II. zu. — Das grüne

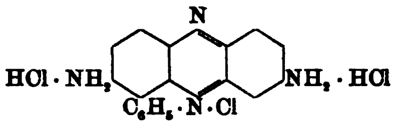
I.



II.



III.



dreisäurige Salz des Phenosafranins verbraucht dagegen so viel Na-Nitrit beim Diazotieren, wie einem Tetrazoderivat entspricht. Dieses Salz ist daher eine Azoniumbase von der Formel III. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 178—82. 5/3.; C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 661—63. [5/3.*].) Hesse.

P. A. Levene, *Vorläufige Mitteilung zur Kenntnis des Mucins.* Die Mucine werden als Verbb. von Eiweiſssubstanzen mit Kohlehydraten aufgefaſst, und die bisher angestellten Unterss. galten stets in erster Linie dem Nachweis des Kohlehydrats, während die zweifellos vorhandenen sauren Eigenschaften der Spaltungsprodd. des Mucins kaum Berücksichtigung fanden. Vf. gelang es, in einfacher Weise nach einem noch später zu beschreibenden Verf. aus Sehnenmucin eine stickstoffhaltige Verb. mit sauren Eigenschaften zu isolieren, die, frei von Proteïden, nach dem Kochen mit verd. Salzsäure Fehling'sche Lsg. reduziert und beim Kochen mit $BaCl_2$ + HCl einen weiſsen Nd. giebt; dieselbe liefert auch, mit verd. HNO_3 erhitzt und mit A. und Ä. versetzt, auf Zusatz einiger Tropfen NaCl-Lsg. eine Fällung, welche die Bariumreaktion auf *Chondrosin* giebt; Vf. erhielt weiter Cu-, Ba- und Na-Salze. Diese Thatsachen und die Analyse des Cu-Salzes zeigen, daſs diese Substanz der *Chondroitinschwefelsäure* ähnlich ist. Die Unterss., in wieweit diese Ätherschwefelsäure, welche sich in guter Ausbeute durch Extraktion mit verd. NaOH gewinnen läſst, zum Mucinmolekül gehört, sind noch nicht abgeschlossen, doch gelang es Vf., auch aus dem Mucin der Submaxillardrüsen u. aus schleimigem Krebs eine ähnliche Substanz zu isolieren. Das Mucin aus Eiern, Schilddrüsen und einem mucoiden Tumor ist noch in Unters.

Die vorliegende Mitteilung wurde durch eine in Hoppe-Seyler's Zeitschrift veröffentlichte Arbeit über ein Ovarialmucoid veranlaſst, die ganz ähnliche Resultate brachte und damit Vf.'s Ansicht bestätigte, daſs die Mucine Verbb. von Proteïden mit einer Ätherschwefelsäure sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 80—85. Februar. [23/12. 1899.].) Ruff.

Physiologische Chemie.

James O'Sullivan, *Über die Gegenwart von Invertase in Pflanzen der Gramineen.* Der Extraktion von Invertase aus lebenden Pflanzenzellen, die dieselben bewiesenermaſsen enthalten, stellten sich Schwierigkeiten entgegen, die folgendermaſsen überwunden wurden: Portionen der Wurzeln, Stengel und Blätter von Weizen, Erbsen und Mais in verschiedenen Stufen des Wachstums wurden nach gutem Waschen mit Chlf.-W., in der Kälte und bei 49—50° zu verschiedenen Zeiten mit einer mit Chlf. gesättigten Rohrzuckerlsg. digeriert und die Menge des hydrolysierten Rohrzuckers mit FEHLING'scher Lsg. bestimmt. Als Ausdruck für die in den Portionen enthaltenen Invertasemengen wurde die Menge des hydrolysierten Rohrzuckers in Prozenten auf das Gewicht der extrahierten Pflanzenmenge genommen. Gegenverss. einmal mit Rohrzuckerlsg. und Chlf. ohne Pflanzen und andererseits mit Pflanzen und Chlf.-W ohne Rohrzucker bewiesen, daſs hierbei keine wesentlichen Mengen einer reduzierenden Substanz gebildet werden. Daſs nicht Organismen die Ursache der Hydrolyse sind, wurde folgendermaſsen bewiesen: Die in dem zum Waschen der Pflanzen benutzten Chlf.-W. suspendierten Teile wurden durch Aluminiumhydroxyd oder Papiermasse zu Boden geführt. Dieser Nd., der ziemlich alle Organismen enthalten müſste, ergab bei entsprechender Digestion mit Rohrzuckerlösung keine wesentliche Reduktion. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 61—62. 7/3.) POSNER.

Giovanni Sani, *Über die Keimung der Olive.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat unter besonderen Vorsichtsmaſsregeln Olivensamen bei 30° im Dunklen keimen lassen, um die Reifungsvorgänge aufklären zu können. Die folgende Tabelle enthält zunächst die Analysenzahlen, die Vf. bisher gefunden, und sollen bald nähere Mitteilungen über die Umwandlung der Kohlehydrate, des Fettes etc. während der Keimung gegeben werden.

Olive	Wasser	Rohfett	Glucose nach ALLIHN	Rohproteïn	Stickstoff	Asche
a. Samen . . .	9,82%	42,00%	14,73%	17,02%	2,72%	2,87%
b. Pflanzen nach der ersten Woche der Keimung .	10,63%	6,23%	4,35%	—	4,53%	—

(Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 47—51. 21/1.* Agrikulturchem. Lab. Landwirtschaftliches Inst. Perugia.) ROTH.

Maria Dawson, *Fernere Beobachtungen über Nitragin und über die Natur und Funktionen der Wurzelknöllchen der Leguminosen.* Es scheint derselbe Organismus die B. von Wurzelknöllchen auf allen Leguminosen zu verursachen; doch akkommodiert sich der Organismus den Funktionen des Wertes so, daſs eine Übertraguug auf eine andere Leguminosenart schwierig ist. Wenn der Boden genügend reich an stickstoffhaltigen Stoffen ist, ist die Einimpfung von Nitragin eher ein Nachteil als ein Vorteil. Jedenfalls ist die Assimilation des Stickstoffs nicht nur von der Ggw. des Nitragins abhängig, sondern auch von der Beschaffenheit der Pflanze u. des Bodens. (Proc. Royal Soc. London **64**. 63—65. 3/3. [18/1.*].) BODLÄNDER.

H. U. Kobert, *Über das mikrokrystallographische Verhalten des Wirbeltierblutes.* Der Zweck des Separatdruckes ist, für Studierende der Medizin u. Pharmazie eine Zusammenstellung der Litteratur u. der Methoden des Nachweises der Blutsubstanzen,

in erster Linie des Blutfarbstoffes und seiner Derivate, zu bringen. Vf. beschreibt unter anderen auch Krystalle von Arterin u. Phlebin, den von Hoppe-Seyler angenommenen Verbb. von Oxyhämoglobin, bezw. Hämoglobin mit anderen Substanzen der Blutkörperchen, besonders dem Lecithin, u. Krystalle von Kohlenoxydphlebin. — Die Beschreibungen der verschiedenen krystallisierten Blutsubstanzen werden durch Abbildungen unterstützt. (Zeitschr. f. ang. Mikroskopie 5. Sep. Rostock. Inst. f. physiol. Chemie und Pharmakologie.) Siegfried.

H. Rosin und **S. Jellinek**, *Über Färbekraft und Eisengehalt des menschlichen Blutes.* Vff. haben bei Patienten mit Chlorosen und anderweitigen Anämien, mit Hämoglobinurie, Herzfehlern, Lungentuberkulose, Nephritis, Ikterus, Diabetes, Leukämie, Morbus Basedowii, Myxödem Blutunterss. mittels des Hämoglobinometers u. Ferrometers angestellt. Die Werte, welche für den Eisengehalt im Hämoglobin gefunden wurden, führen Vff. zu dem Schlusse, dafs in den bisher dargestellten Prodd. des Hb von einem konstanten Eisengehalte nicht die Rede sein kann. Daraus ergiebt sich: 1. Dafs die Reindarst. von Hämoglobin trotz der Krystallisation noch nicht gelungen ist, — 2. dafs man aus dem Eisenbefund im Blute den Hämoglobingehalt nicht sicher berechnen kann, und — 3. dafs Abweichungen in den Resultaten des Hämoglobinometers und Ferrometers auf diese Schwankungen im Eisengehalt zu einem Teil bezogen werden können. Die Unterschiede, die Vff. fanden, waren so erhebliche, dafs sie unmöglich nur auf die Fehler zu beziehen waren, welche durch die Inkonstanz des Eisengehaltes im Hb gedeutet werden könnten. Diese Differenzen konnten lediglich damit erklärt werden, dafs der App., der kolorimetrisch nur das Hb verzeichnen soll, thatsächlich noch andere im Blute vorhandene Farbstoffe mit angab. Umgekehrt lassen auch die Resultate des Ferrometers, die Bestimmungen des Eisengehaltes des Blutes, sich wiederum nicht auf den Hb-Gehalt beziehen. Wenn man aus dem ersteren den Hb-Gehalt nach der angegebenen Formel umrechnet, so ergeben sich viel höhere Werte, als sie der gesamten Färbekraft entsprechen; Fe- und Hb-Gehalt können hier also nicht identisch sein. Das Fe steckt nicht nur im Hb der roten Blutkörperchen, sondern mufs sich noch irgend anderswo im Blute finden; so ist im Blutserum, in den weifsen Blutkörperchen und schliefslich in den roten Blutkörperchen eine Eisenverb. beobachtet worden, die mit Hb nicht identisch sein kann.

Vff. glauben daher, den Beweis erbracht zu haben, dafs sowohl die Annahme, der einzige Blutfarbstoff sei das Hb, eine irrige sei, als auch die, dafs das Bluteisen lediglich dem Hb angehöre, welches selbst nicht einmal einen konstanten Gehalt an Fe besitzt. (Z. klin. Med. **39**. 108—41. Univ.-Poliklinik von Senator. Berlin.) Proskauer.

J. Hladík, *Zur Kenntnis der Alkaleszenzbestimmungen in kleinen Blutmengen.* Die Bestimmung gelingt am besten nach Berend (Z. f. Heilk. **17**. 351), indem man 0,1 ccm Blut nach Zusatz von 5 ccm $1^0/_0$ig. NaCl-Lsg. zentrifugiert, das klare Serum abgiefst, mit $^1/_{50}$ n.-S. zuerst übertitriert und sodann mit $^1/_{50}$ n.-Lauge zurückmifst. Als Indikator dient Lakmoid. Weniger verläfslich ist die Bestimmung der Alkaleszenz in den roten Blutkörperchen, die man hierfür in 15 ccm W. l., u. deren Farbe man mit genügenden Mengen von Lakmoid verdeckt. Die Alkaleszenz der Blutasche ist schon deshalb geringer, als diejenige des Blutes, weil gewisse organische Verbb. desselben in ihr fehlen. Es bleibt nun noch zu ermitteln, in welchem Grade die anorganischen Bestandteile durch den Prozefs des Glühens, spez. durch die Ggw. des NaCl, beeinflufst werden. Vf. hat deshalb, angeregt durch die Mitteilung von Kraus (Centr.-Bl. f. Physiol. **1890**. 616; C. **90**. I. 595), dafs die Titrierung einer Carbonatlsg. mit HCl 98—$99^0/_0$, die einer Na_2HPO_4-Lsg. $50^0/_0$ des Alkalis ergebe, einerseits eine Reihe von Lsgg. mit genau gewogenen Mengen Na_2HPO_4, NaH_2PO_4 u. Na_3PO_4

u. von Gemischen dieser Salze acidimetrisch geprüft, andererseits solche, in denen die gleichen, jedoch vorher geglühten Substanzmengen, vorhanden waren; als Indikator diente fast nur Lakmoid. Vf. erhielt durch Titration von Na_2HPO_4 die Hälfte, von Na_3PO_4 65%, mögen diese Salze vorher geglüht sein oder nicht; wird Na_2HPO_4 mit NaCl geglüht, so zeigt es eine beträchtliche Zunahme seiner Alkalität, u. NaH_2PO_4 wird in diesem Falle alkalisch. Daraus ist der Schluſs gestattet, daſs, wenn im Blute neben ungesättigten Phosphaten auch NaCl vorhanden ist, die Werte für die durch anorganische Verbb. bedingte Alkaleszenz, die eben in der Blutasche ermittelt werden kann, jedenfalls zu hoch ausfallen.

Nach dem Verf. von Berend vorgenommene Alkaleszenzbestimmungen im Serum und den roten Blutkörperchen ergaben einmal sehr schwankende Verhältnisse für die Alkaleszenzzahlen zwischen der Asche und dem Serum, dann aber auch Werte, die zu bestimmten Schlüssen betr. des Verhaltens der Alkaleszenz nicht benutzt werden können. (Z. klin. Med. **39.** 194—201. Wien.) Proskauer.

Ugolino Mosso, *Temperatur des Körpers beim Fasten, und Schnelligkeit der Assimilation der Kohlehydrate.* I. Schwankungen der Körpertemperatur während des Fastens. Unter Hinweis auf eigene frühere Arbeiten und auf die Beobachtungen von Luciani u. Schülern an dem Hungerkünstler Succi (s. Luciani, Fisiologia del digiuno. Studî sull' uomo. **1889.** Florenz) berichtet Vf. über neue Verss. mit fastenden Hunden. Es ergab sich, daſs, wenn die Nahrung fehlt, auch die durch diese bedingten Temperaturerhöhungen, wie sie unter normalen Verhältnissen beobachtet werden, ausbleiben.

II. Schnelligkeit der Absorption und Assimilation von Zucker. Bei fastenden Hunden lassen 1—4 g Zucker pro kg die Körpertemperatur in den ersten 10—15 Min. rapid steigen; in 1—2 Stdn. hat dieselbe ihren höchsten Stand erreicht, auf dem sie sich je nach der Menge des genossenen Zuckers hält, um dann unter die Anfangstemperatur zu sinken. Gröſsere Mengen von Zucker werden nicht auf einmal ausgenützt, sondern ein Teil des Zuckers wird, in den Organen aufgespeichert, nur allmählich verbraucht. Auch im schweren Zustand der Hypothermie befindliche Hunde lieſsen sich wohl durch Zucker, aber nicht durch Eiweiſs vom Tode erretten.

III. Schnelligkeit der Absorption und Assimilation von Brot. Isodynamische Mengen von Zucker (12 g) und Brot (25 g) brachten unter denselben Bedingungen bei demselben Hunde fast denselben Wärmeeffekt hervor, aber mit dem Unterschied, daſs das Maximum der Temperaturerhöhung bei Verwendung von Zucker in 1½ Stunden, mit Brot in 4 Stunden erreicht wurde. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9.** I. 77—84. 26/2. Pharmakolog. Univ.-Lab. Genua.) Roth.

Sigmund Fränkel, *Über das chemische Verhalten der Arzneimittel und Gifte im Organismus.* Auf die Ausführungen R. Kobert's (S. 617) erwidernd führt Vf. zunächst bezüglich des Zusammenhanges zwischen chemischer Umwandlung und physiologischer Wirkung aus, daſs, wenn man die Umwandlungen bei den Alkaloiden nicht in gleicher Weise übersehen könne, dies zum gröſsten Teil daran liege, daſs es bei der mangelhaften Kenntnis der Konstitution der meisten Alkaloide an Methoden fehle, um die ebenfalls unbekannten Abbau-, bezw. Umwandlungsprodd. im Harn fassen zu können. Vf. ist der Ansicht, daſs in gleichem Maſse, wie die Kenntnis der Konstitution der Alkaloide fortschreitet, sich durch die darauf folgenden Unterss. der Stoffwechselprodd. dieser Körper die Zahl derjenigen Substanzen verringern werde, welche als wirksam und doch den Organismus unverändert passierend betrachtet werden. Bezüglich der von Kobert bestrittenen Abhängigkeit der Gifte, wie Phosphor, von ihrer chemischen Umwandlung bemerkt Vf., daſs nach den Unterss. von Binz u. Schultz die Verbb. von N, P, As, Sb, Bi, Va

wirken, indem sie gleichzeitig, mit Ausnahme der ungiftigen H_3PO_4, abwechselnd höhere und niedere Oxydationsstufen eingehen. Die Wirkung des P kann man sich in einer intensiven Reduktion der Gewebe bestehend vorstellen, wobei der P zur ungiftigen H_3PO_3 oxydiert wird. Die von KOBERT ebenfalls als Beispiel für die Unabhängigkeit der Wirkung von der chemischen Umwandlung angeführte Oxalsäure werde nach den Unterss. von BUCHHEIM, PIOTROWSKI, MARFORI und GIUNTI zum gröfsten Teil im Körper oxydiert und nur zum geringsten Teil durch den Harn wieder ausgeschieden. Vielleicht wirke die Oxalsäure dadurch, dafs sie die Calciumverbb. des Zellkernes zerlegt und dort Calciumoxalat ablagert. Es würde demnach die Oxalsäure zu den Giften gehören, welche durch Eingehen stabiler, chemischer Verbb. wirken, indem sie die Funktionen bestimmter Organe gleichsam mechanisch ausschalten. Ähnlich wirke auch das Kohlenoxyd. (Pharm. Post **33**. 109—11. 25/2. Wien.) DÜSTERBEHN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

F. Umber, *Zur Lehre von der Glykolyse.* BLUMENTHAL (Z. f. diät. u. physik. Therap. 1. Hft. 3) unterwarf verschiedene Organe einem Druck von 75—100 Atm. und prüfte die Einw. der erhaltenen Prefssäfte auf Zuckerlsgg. Traubenzuckerlsg. wurde durch Pankeasprefssaft völlig vergoren, bei anderen Zuckerarten schien die CO_2-Entw. etwas schwächer. Geringer, als dieser Prefssaft, wirkte Leber- und noch weniger stark Milzprefssaft. Das wirksame „glykolytische Ferment“ war im Prefssaft durch A. fällbar und durch Ä. in ein trockenes Pulver überführbar, von dem einige cg in sterilen Zuckerlsgg. suspendiert, die gleichen Wirkungen zeigten, wie der Prefssaft selbst.

Vf. hat diese Verss. nachgeprüft u. schliefst aus den Ergebnissen seiner Unterss. mit Prefssaft von Rinderpankreas, dafs in solchen Beobachtungen, wo eine merkliche Gasentw. beim Versetzen einer Zuckerlsg. mit Pankreassaft stattzuhaben schien, diese nicht etwa auf einer eigenen Funktion des Pankreas, sondern vielmehr auf bakteriellen Verunreinigungen beruht, die ja gerade beim Arbeiten mit Pankreas schwer zu vermeiden sind. Der Pankreas entfaltet aufserhalb des Organismus in keiner Weise eine nennenswerte zuckerzerstörende Wirkung und leistet in dieser Hinsicht nicht mehr, als auch die übrigen Gewebe des Körpers, deren glykolytische Kraft vornehmlich von SPITZER (Berl. klin. Wchschr. **31**. 949; C. **94**. II. 954. — PFLÜGER's Arch. **60**. 303; C. **95**. I. 1176) als zwar vorhanden, aber in bescheidenen Grenzen wirksam gezeigt wurde.

Es fragt sich, in welchem Umfange unter gleich strenger Asepsis die Glykolyse des Blutes bestehen bleibt, u. wenn das der Fall ist, ob dann das Pankreasblut diese Eigenschaften etwa in stärkerem Mafse aufzuweisen hat. Diese Frage mufs nach den Verss. dahin beantwortet werden, dafs das Venenblut sich in seiner glykolytischen Eigenschaft, wie das Aterienblut, u. das der Vena pancreatico duodenalpis kurz vor ihrem Eintritt in die Pfortader entnommene Blut gleichfalls nicht mehr Zucker zerstört, als das übrige Venen- u. Arterienblut, ein weiterer Beweis, dafs dem Pankreas keineswegs die besondere Eigenschaft zukommt, eine glykolytisch wirksame Substanz abzugeben. (Z. klin. Med. **39**. 12—25. Physiol.-chem. Inst. Strafsburg i/E.) PROSK.

Otto Kalischer, *Zur Biologie der peptonisierenden Milchbakterien.* Unter den Arten von Bakterien, welche nach dem Erhitzen der Milch auf 90—95° nicht zu Grunde gehen, lassen sich nach FLÜGGE (Z. Hyg. **17**. 272; C. **94**. II. 385) zwei Gruppen unterscheiden: 1. Die obligat anaëroben, die Milch meist stark zersetzenden Bakterien, mit ziemlich widerstandsfähigen Sporen, und 2. aërobe oder fakultativ anaërobe Bakterien, welche der Gruppe der sog. Heu- oder Kartoffelbazillen zuzu-

zählen sind u. hier am besten als peptonisierende Milchbakterien bezeichnet werden, mit aufserordentlich resistenten Sporen. Vf. stellte seine Unterss. ausschliefslich mit einem Bakterium der zweiten Gruppe an; dasselbe wurde in Reinkultur aus der Milch gelegentlich der Verss. gewonnen, welche THIERFELDER u. NUTTALL bei ihren Arbeiten über tierisches Leben ohne Bakterien ausgeführt haben. Bei Sterilisierungsverss. der Milch hatte dieses Bakterium eine aufserordentliche Widerstandsfähigkeit gegenüber der längeren Einw. des strömenden Wasserdampfes gezeigt. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Unterss. sind, kurz zusammengefafst, folgende: In der Milch, welche mit dem Bakterium geimpft war, trat eine Abnahme des Milchzuckers ein, welche langsam erfolgte u. nie unter 2,6% herunterging. Vf. führt dieselbe hauptsächlich auf die direkte Lebensthätigkeit der Bakterien zurück; in geringerem Grade wirkte auch das von den Bakterien reichlich gebildete NH_3 auf den Milchzucker ein. Ein letzteren invertierendes l. Ferment wird von den Bakterien nicht gebildet; es geht der Zers. des Milchzuckers mithin eine Inversion aufserhalb der Zellorganismen nicht voraus. Dagegen produzieren die Bakterien ein den Rohrzucker invertierendes, l. Ferment. Unter den Zersetzungsprodd. liefsen sich mit Sicherheit nur flüchtige SS. nachweisen. — Traubenzucker wurde von den Bakterien viel stärker als Milchzucker angegriffen. In traubenzuckerhaltigen Lsgg. erfolgte unter Vorherrschen der Säurebildung ein charakteristisches „Binnenwachstum", während in milchzuckerhaltigen Lsgg. nur „Oberflächenwachstum" bei starker NH_3-Entw. vorhanden war. — Fett wurde von den Bakterien nicht angegriffen; ebensowenig wurde ein diastatisches Ferment gebildet. Aus dem Caseïn wurde Albumose, später Pepton erzeugt. Ferner wurden nachgewiesen: NH_3, flüchtige SS. (Baldriansäure u. Essigsäure), Tryptophan, die Amidosäuren Leucin u. Tyrosin, ferner aromatische Oxysäuren und ein Gemisch von Basen, unter denen sich durch Silberfällung eine wl., gut krystallisierte Verb. gewinnen liefs. Indol, Skatol, Phenol und Kresol wurden nicht gebildet. Durch Fermentwirkung allein entstehen aus dem Caseïn: Pepton, Leucin und Tyrosin, die aromatischen Oxysäuren und in geringer Menge Ammoniak. Bis auf die B. der aromatischen Oxysäuren, welche durch die Trypsinverdauung bisher nicht nachgewiesen wurden, zeigt das von den Bakterien produzierte, verdauende Ferment vollständige Übereinstimmung mit dem Trypsin. Das von den Bakterien gebildete Labferment verhält sich in seinen Eigenschaften analog dem gewöhnlichen Labferment. (Arch. Hyg. **37**. 30—53. Chem. Abt. Physiol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

A. Schattenfroh und **R. Grassberger**, *Über Buttersäuregärung.* (I. Abhandlung.) Vff. führten die anaërobe Züchtung der untersuchten Buttersäureerreger nach dem BOTKIN'schen Verf. aus, welches sie in einigen Punkten abänderten, indem sie das nachträgliche Eindringen von Luft in die mit Wasserstoff gefüllte Glocke durch Pyrogallollsg. und eine Paraffinschicht verhinderten. Sie beschreiben ihre mit dem *Granulobacillus saccharobutyricus immobilis liquefac.* angestellten Verss. Der genannte Mikroorganismus konnte sehr häufig als Erreger der in der Milch stattgehabten Buttersäuregärung erkannt werden. Vff. geben darauf eine sehr eingehende Beschreibung der morphologischen Eigenschaften des genannten Bacillus. Die innige Verwandtschaft dieses unbeweglichen Mikroben mit den beweglichen Buttersäurebazillen ergab sich hauptsächlich daraus, dafs beide Arten die gleichen Gärprodukte bildeten, nämlich CO_2, H, Buttersäure und Rechtsmilchsäure. Letztere, als regelmäfsig gebildetes Nebenprod. der Buttersäuregärung, ist bisher, obwohl sie hierbei öfters in sehr grofsen MM. entsteht, von keinem der Autoren gefunden worden. Der Granulobacillus erzeugte in vielen Fällen unter den meisten der wechselnden äufseren Bedingungen gröfsere Quantitäten von Rechtsmilchsäure, als Buttersäure. Die letztere entsteht aber nicht aus der Milchsäure, da der Granulobacillus Milchsäure zu vergären nicht im stande ist. Er vergärt Stärke, Dextrose, Saccharose, Galaktose,

Laktose, Maltose, Lävulose, wahrscheinlich auch Melibiose, Arabinose und Raffinose unter B. der erwähnten Produkte. Es entstehen hierbei weder diastatische, noch invertierende Enzyme. Cellulose, milchsaure Salze, Mannit greift er weder in reiner, noch in mit geringen Mengen Zucker versetzter Peptonbouillon an. Glycerin vergärt er, ohne aber gröfsere Mengen hiervon zersetzen zu können, zu flüchtiger S. und zu Aldehyden. Aufser den schon erwähnten Gärprodd. erzeugt er gelegentlich noch geringe Mengen von Alkoholen. Die vom Granulobacillus gebildete flüchtige S. ist nicht reine Buttersäure, sondern besteht auch aus geringen Mengen Ameisensäure und vermutlich Essigsäure (Propionsäure?), vielleicht auch Spuren von Baldriansäure. In Milch charakterisiert sich der Granulobacillus immobilis als exquisiter Buttersäurebacillus. Die Buttersäure bildet er nur aus dem Milchzucker u. nicht aus dem Fett oder Eiweifs der Milch; letzteres vermag er fast gar nicht zu zersetzen. Sumpfgas konnten Vff. unter den gebildeten Gasen nicht auffinden.

Der Granulobacillus saccharobutyr. imm. liq. kommt nicht nur in der Marktmilch vor, sondern im Boden, W., in verschiedenen Käsearten, Mehlen, im Kot des Menschen und von Rindern, im Sauerteig etc. Er erwies sich weder als pathogen, noch bildete er giftige Produkte.

Der Aufsatz schliefst mit einer Kritik der BOTKIN'schen Unterss. (Z. Hyg. **11**. 421; C. **92**. I. 484); die Vff. bezweifeln darin die Existenz des BOTKIN'schen Bacillus butyricus mit allen seinen ihm vom Entdecker beigelegten Eigenschaften und behaupten, dafs BOTKIN nicht mit Reinkulturen gearbeitet hat. Die BOTKIN'schen Kulturen waren wahrscheinlich mit peptonisierenden Milchbakterien verunreinigt. (Arch. Hyg. **37**. 54—103. Hyg. Inst. Wien.) PROSKAUER.

M. Jegunow, *Schwefeleisen und Eisenoxydhydrat in den Böden der Limane und des Schwarzen Meeres.* Die am Grunde der Limane Südrufslands sich absetzenden Schlammmassen sind teils schwarz, teils grau gefärbt, und zwar wird der schwarze Schlamm bei Luftzutritt zu grauem, indem sich das Schwefeleisen zu Eisenoxydhydrat oxydiert, und umgekehrt wird der graue Schlamm bei Luftabschlufs wieder schwarz. Der für die B. des FeS nötige H_2S wird durch die reduzierende Thätigkeit von Spaltpilzen aus Sulfaten und schwefelhaltigen organischen Substanzen (Fäulnis) gebildet. Die Schwefelbakterien oxydieren H_2S u. lagern den daraus abgespaltenen S in Form ölig-weicher Kügelchen in sich ab. Dieser oft mehr als 90% der Zellen ausmachende S dient nun, indem er zu Schwefelsäure oxydiert wird, als Energiequelle für die Erhaltung des Lebens dieser Bakterien. Die Schwefelsäure wird durch aufgenommene Carbonate sogleich neutralisiert und in Form von Sulfaten wieder ausgeschieden, somit werden durch die Thätigkeit dieser Bakterien die Carbonate in Sulfate übergeführt und wird mit den die Sulfate reduzierenden Spaltpilzen ein Kreislauf des S in der Natur ermöglicht. Steht den S-Bakterien kein S zur Verfügung, so verbrennen sie den in sich aufgespeicherten u. sterben dann (nach 1 bis 2 Tagen) ab. Vf. liefs die im Schlamm der Limane sich abspielenden Vorgänge mit oxydiertem, d. h. an der Luft getrocknetem Schlamm vor seinen Augen stattfinden und konstatierte kurz folgendes: In dem schwarzen Limanschlamm diffundiert zunächst das aus H_2S u. den Fe-Verbb. des W., bezw. der darin faulenden organischen Reste gebildete Schwefeleisen u. scheidet sich dann entweder langsam u. allmählich aus oder aber mit einem Male, nachdem es sich vorher einige Zeit im Zustande einer schwarzen kolloidalen Lsg. (Hydrosol) befunden hat. Die sich ausscheidenden Häutchen unter 0,0004 mm Dicke bestehen aber nicht aus FeS allein, sondern stellen eine farb- und strukturlose, homogene M. (Kieselsäure) dar, in welcher das FeS in Form feinster Beimengung oder in Gestalt von Einschlüssen oder aufsitzenden Körnchen erscheint.

Die als Bakterienplatte bezeichnete Gesellschaft von S-Bakterien, welche zu ihrem

Gedeihen H_2S u. O nötig hat, vegetiert in gewisser Höhe der Wassersäule der Kulturen, nämlich dort, wo von oben O und von unten H_2S zusammentreffen. Sie entspricht der oberen Verbreitungsgrenze des H_2S im Schwarzen Meere (200 m unter dem Wasserspiegel), über der ein reiches organisches Leben (Modiola-Schlamm Andrussow's) herrscht, während unter ihr aus O-Mangel nur Mikroorganismen vegetieren. Verschwindet in den Kulturen die Bakterienplatte, oder senkt sie sich zu Boden, so diffundiert der O des W. tiefer zum FeS und verwandelt dieses in Eisenhydroxyd (feinste Häutchen und formlose Flocken). Gelangen zu dem FeS-haltigen Boden Algen, so findet auch um sie herum eine Eisenhydroxydabscheidung statt. Bei Zusatz von Carbonaten oder Hydroxyden von Schwermetallen zu den Limanschlammkulturen werden erstere zu Sulfiden reduziert; eine mit $CuCO_3$ versetzte Kultur gab nach $4^1/_2$ Jahren Konkretionen von metallischem Cu, die Reduktion hatte CuS passiert. Die geologische u. chemische Anwendung ergiebt sich aus dem Gesagten von selbst. (Annuaire géologique et minéralogique de la Russie **2**. 157—80; N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. 224—27. Ref. Doss.) Hazard.

Mineralogische und geologische Chemie.

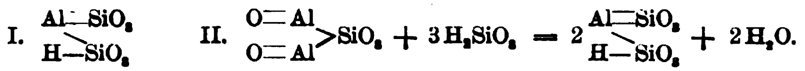
Giovanni Boeris, *Über den Perowskit von S. Ambrogio im Thal von Susa.* Vf. beschreibt ein V. von *Perowskit*krystallen in den Serpentinen von S. Ambrogio, einem Flecken im Thal Susa. Die meist gelbbraunen, manchmal auch dunkler gefärbten, wenig entwickelten Krystalle, wahrscheinlich Rhombododekaëder, enthielten: 58,63% TiO_2, 0,86% FeO, 40,29% CaO. Härte zwischen 5 und 6; D. 3,98. Begleiter des Perowskits waren: *Chlorit*, *Apatit*, *Ilmenit* u. *Magnetit*. Das gemeinsame V. von Perowskit mit diesen beiden letztgenannten Mineralien ist schon von Pankerschinski (Z. Krystall. **17**. 626) beobachtet worden, und beschreibt Vf. noch eingehender die von ihm gemessenen Krystallformen u. Winkel des Ilmenits. Zum Schluſs weist Vf. noch auf ein in der Berührungsschicht von Granatit u. Serpentin von ihm beobachtetes Mineral hin, das er für ein monoklines Pyroxen vom Diallaghabitus hält. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 52—55. 21/1.*) Roth.

E. Tacconi, *Über den Wulfenit von Sarrabus.* Der auf *Pyromorphit*, einem Begleiter des *Cerussits*, in kleinen Krystallen beobachtete *Wulfenit* von Sarrabus aus den Bergwerken von Giovanni Bonu, Canale Figu zeigte folgende Formen: {001}, {100}, {101}, {111}, {113} u. ein Prisma dritter Ordnung {hko}. Vf. giebt ausführliche Litteraturangaben über die von anderen Forschern am gelben Wulfenit beobachteten Krystallformen und vergleicht in einer Tabelle die von ihm gefundenen Winkelwerte mit den berechneten. — Die Arbeit enthält auch noch Angaben über die vom Vf. am Pyromorphit und Cerussit beobachteten Krystallformen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 72—76. 26/2. Mineralog. Univ.-Inst. Pavia.) Roth.

A. Blue, *Korund in Ontario.* Das Material von Ontario wird mehr als Schleifmittel, weniger zur Darst. von Aluminium verwendet. Bei Bourgess liegen Korund- und Pyroxenkrystalle in einem körnigen Kalke, an allen anderen Fundstätten ist das Muttergestein ein Syenit, zum Teil ein Nephelinsyenit. Auch hier ist der Korund teilweise in Krystallen ausgebildet, anderenteils hat er die Beschaffenheit des Smirgels und bildet groſse, technisch nutzbare Massen. Ein Zug korundführenden Syenits zieht sich in dem Gebiet zwischen der Georgian-Bay und dem Ottawaflusse $^1/_2$—4 englische Meilen breit auf 75 englische Meilen Länge von Carlow nach Osten, ungefähr 300 Quadratmeilen umfassend. Als reiche Fundorte werden u. a. genannt: der Robillardhill bei Raglan, Renfrew County, wo der Korundvorrat auf einige Millionen Tonnen geschätzt wird, und wo das Gestein 30—40% Korund enthält, sodann die

Gegend von Dungannon und die von Carlow, wo 12,75—15,5% Korund in dem Gestein nachgewiesen wurden. Ein anderer Zug korundführenden Syenits 2 englische Meilen breit und 6 englische Meilen von NO nach SW lang, die Blue Hills bildend, liegt 45 englische Meilen südwestlich von Carlow; eine wichtige Lagerstätte liegt bei Methuen, Peterborough County. Genannt wird auch die Umgegend von Cobourg am Nordufer des Ontariosees. (Transactions of the American Institute of Mining engeneers. Buffalo Meeting. Oktober 1898; N. Jahrb. f. Mineral. **1900.** I. 180. Ref. BAUER.) HAZARD.

M. Weibull, *Vestanit, Pyrophyllit und Kaolin.* Die mikroskopische Unters. des Vestanits von der Vestanågrube im nordwestlichen Schonen, welchen BLOMSTRAND beschrieben hat, ergab, dafs er ein zum Teil in Pyrophyllit umgewandelter Andalusit ist, wie GROTH schon vermutete. Der Pyrophyllit füllt Sprünge im Inneren von noch frischen Andalusitkernen aus und bildet eine Hülle um dieselben. Aufserdem kommen auch farblose bis gelbe, sechsseitige Pyrophyllitkrystalle neben Apatiten in feinkörnigem Kaolin eingewachsen dort vor. D. 2,768. Alles W. entwich auf einmal erst bei schwacher Rotglut, also bei etwa 600°, es war also Konstitutionswasser und machte 5,11% aus. Da im Pyrophyllit $SiO_2 : Al_2O_3 : H_2O = 4 : 1 : 1$ ist, so entspricht die Formel I. wohl am besten dem Verhalten des H_2O, sie erklärt in der Gleichung II. zugleich die Entstehung des Minerales aus Andalusit und Cyanit.



Der die Pyrophyllite einschliefsende Kaolin besteht aus kleinen runden Körnchen. D. 2,598. Zus. 1.

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O
1.	13,90	45,41	40,59	0,07	Sp.	Sp.
2.	13,94	46,50	39,56	—	—	—

Die Formel $H_4Al_2Si_2O_9$ fordert das unter 2. Angegebene. Das Wasser entweicht völlig bei ca. 600°, geht aber zum Teil schon früher fort. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **20.** 57. 1898; N. Jahrb. f. Mineral. **1900.** I. 197—98. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

M. Bleicher, *Beiträge zur Kenntnis der sedimentären Gesteine Portugals.* Unter den vom Vf. untersuchten mesozoischen und tertiären Gesteinen Portugals verdienen die Dolomite u. dolomitischen Kalksteine besonderes Interesse. Diese dolomitischen Gesteine zerfallen in eine fossilführende und in eine fossilfreie Serie, bei welch' letzterer die Dolomitkörner zur Bildung wohlausgebildeter Krystalle neigen. Die grobkörnigen dolomitischen Gesteine sind meist porös und löcherig. Dolomit und Kalk lassen sich besonders mikrochemisch gut unterscheiden, sie scheinen in den dolomitischen Kalken lediglich ein mechanisches Gemenge darzustellen und sich nicht chemisch mit einander zu mischen. Vf. nimmt an, dafs die Dolomite aus Kalk entstanden seien, vielleicht unter Mitwirkung von Mikroben, bestimmte Theorien werden aber nicht aufgestellt. (Comm. da dir. dos trab. geol. de Portugal **3.** 2. 251—88.; N. Jahrb. f. Mineral. **1900.** I. 235. Ref. PHILIPPI.) HAZARD.

G. Schweinfurth und **L. Lewin,** *Beiträge zur Topographie und Geochemie des ägyptischen Natronthales.* Der Inhalt eines in einer Grabkammer zu Qurna bei Theben gefundenen Salzsäckchens (II.), das ungefähr im 15. oder 16. vorchristlichen Jahrhundert niedergelegt ist, ergab chemisch eine grofse Ähnlichkeit mit dem von BERTHOLLET analysierten Prod. der Natronseen aus dem Uadi Natrûn der lybischen Wüste (I.). Andere Analysen der Vff. beziehen sich auf die beiden Hauptformen der

natürlichen Soda, die aus dem Uadi Natrûn in den Handel kommen: „Chorschef", Salze, die auf der Oberfläche der sandigen Ebene im Umkreise der Seen effloreszieren, schmutzigweifse, knollige Konkretionen (III.) und Natrûn Sultani, Ausscheidung auf dem Boden der Seen (IV.) und Natrûn Sultani iswid (V.); Analyse VI. ist krystallisiertes Chlornatrium, auf der Oberfläche der Seen in hohlen Stufenpyramiden (Würfel, die halbe Oktaeder aufbauen) ausgeschieden. Bei 20 km Länge erreicht das durch Kesseleinbrüche entstandene Natronthal eine Tiefe von 0 bis —23 m unter dem Mittelmeer und besitzt in seinem tiefsten Teile 11 gröfsere und 7—8 kleinere Seen, in denen sich die Natronsalze ausscheiden. Der Inhalt der Natronseen wird als Infiltrationswasser vom Nil aus bezeichnet; der Beweis für diese Annahme wird in der Periodizität des Wasserstandes der Seen, der zu demjenigen des Nil in einem gewissermafsen umgekehrten Verhältnis steht, gefunden, sowie in der Thatsache, dafs ein ungefähr in der Mitte des 40 km betragenden Weges zwischen dem Pumpwerk von Chatatbe am Rosetter Nilarm (Stand bei Hochwasser +14,5 m) u. dem nächsten Natronsee Abu Gibara (—23,612 m) erschlossener Brunnen bei +8,15 m Meereshöhe W. zeigt. Die chemischen Vorgänge werden durch folgende Formeln erklärt:

1. $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = CaH_2(CO_3)_2$.
2. $CaSO_4 + 2NaCl = CaCl_2 + Na_2SO_4$.
3. $CaH_2(CO_3)_2 + Na_2SO_4 = CaSO_4 + NaHCO_3$ (in Gemischen von Na_2SO_4 und NaCl kaum l.).
4. $4(NaHCO_3) = CO_2 + H_2O + (Na_2CO_3 + 2NaHCO_3)$.
5. Durch niedere Pflanzen hervorgerufene Reduktionsvorgänge wandeln Na_2SO_4 und Na_2S um, $Na_2S + H_2CO_3 = Na_2CO_3 + H_2S$.

	NaCl	$Na_2CO_3 + NaHCO_3$	Na_2SO_4	Sand	$CaCO_3$	Fe_2O_3	H_2O	Summe
I.	52,0	23,0	11,0	3,0	0,9	0,2	9,7	99,8
II.	66,80	18,44	11,40	—	—	—	—	99,64
III.	7,00	85,86	1,20	—	—	—	—	—
IV.	10,40	80,56	3,72	—	—	—	—	—
V.	4,00	87,98	0,59	—	—	—	—	—
VI.	98,00	0,212	0,506	—	—	—	—	—

(Zeitschr. d. Ges. f. Erdkunde **33**. 1—25; N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. I. 236—37. Ref. MILCH.) HAZARD.

J. R. **Don**, *Die Entstehung von Goldgängen in Australien und Neuseeland.* Vf. untersuchte 1. die tief liegenden Nebengesteine, 2. die einzelnen Mineralien verschiedener Gesteine, 3. die Gesteine der über dem Grundwasserspiegel gelegenen „vadosen" Region australischer und neuseeländischer Goldgänge, um die Lateral-, bez. Aszensionstheorie in bezug auf ihre Anwendbarkeit auf dieselben zu prüfen.

1. Die tief liegenden Nebengesteine. Ben'digo (Victoria). Das aus untersilurischen Sandsteinen und Schieferthonen bestehende Nebengestein der Sattelriffe hat gröfstenteils geringen, im allgemeinen von seinem Gehalt an Sulfiden abhängigen Goldgehalt. Ein Goldgehalt ist nur auf 15—20 m Entfernung beiderseits vom Gang nachweisbar. Sulfidfreie Proben enthalten kein Au. — Ballarat (Viktoria). Dieselben Nebengesteine, aber keine Sattelriffe, sondern echte Gänge mit sehr wechselndem Goldgehalt. Alle unzersetzten u. sulfidfreien Proben des Nebengesteins waren allerorts Au-frei. Ein stark zersetzter Gang von Felsitporphyr mit schwefelkiesreichen Salbändern hatte gleichfalls nur in den sulfidhaltigen Proben Au. Mehrere Schwefelkiesproben waren auch Au-frei.

Walhalla (Viktoria). Das Nebengestein der Riffe sind obersilurische Sandsteine und Schiefer mit zahlreichen Eruptivgesteinen (Granite, älter als Devon), die älter sind als die Riffe. Vf. weist nach, dafs die Eruptivgesteine entfernt von den Quarz-

riffen keine Sulfide und kein Gold enthalten, in der Nähe derselben aber mehr und mehr Quarz und mit diesem oft auch Sulfide und Gold aufgenommen haben; wo das anstoſsende Quarzriff taub ist, ist dies auch das Eruptivgestein. Sonach dürfte vielmehr das Au aus den Quarzgängen in das Nebengestein gelangt sein.

Gympie (Queensland). Echte Goldquarzgänge in permocarbonischen Grauwacken, Sandsteinen, kohligen Thonschiefern, Konglomeraten, Breccien und Kalken mit deckenartig eingelagerten Eruptivmassen. Sulfidfreie Nebengesteine sind auch Au-frei. Der Schwefelkies- und damit der Au-Gehalt nehmen nach den Gängen hin zu. — Charters Towers (Queensland). Das Nebengestein der rehr reichen Goldquarzgänge sind krystalline Massengesteine, besonders Quarzdiorite u. Tonalite, die, an sich goldfrei, in der Nähe der Gänge mit Schwefelkies Blende, Bleiglanz Au aufnehmen.

Macetown (Otago, Neuseeland). Goldquarzgänge in krystallinen Schiefern, namentlich glimmerigen Phylliten. 60 m und weiter vom Gang ist dieses Nebengestein Au-frei, selbst wenn es reichlich Sulfide enthält. Quarzlinsen enthalten nur nahe den Gängen Goldspuren. — Reefton (Nelson, Neuseeland). Mit einander verbundene Quarzbutzen durchziehen das aus carbonischen Schiefern bestehende Nebengestein der Riffe. Die Schiefer enthalten wenig Pyrit und kein Gold, nur um die Butzen herum ist das zertrümmerte Gestein pyritreicher und in deren unmittelbarer Nähe auch goldhaltig.

Thames (Coromandelhalbinsel, Neuseeland). Goldquarzgänge in alttertiären Hornblende- und Augitandesiten. Sulfidfreie Proben des Andesits enthielten kein Edelmetall, während das zersetzte propylitisierte Gestein goldhaltiges Silber führt und stark mit Pyrit durchtränkt ist.

2. Um, wie verschiedentlich angenommen wurde, zu prüfen, ob die Schwermetalle ursprünglich als Silikate in den basischen Mineralien der krystallinen Silikatgesteine vorhanden seien, wurden 47 Gesteinsproben thunlichst fern von den Erzgängen entnommen und untersucht. Von Neuseeland enthielten schwarze und weiſse Glimmer aus Gneissen und Graniten, Hornblende aus Syenit, aus syenitischem Gneiſs und Andesit, Pyroxen aus Andesit, Magnetit aus Chloritschiefer, Hornblendeschiefer, Phonolith u. Basalt weder Gold, noch Silber. Mit gleich negativem Resultat wurde Hornblende aus Diorit und Syenit, Glimmer aus Graniten, Magnetit aus Basalt von Viktoria, Glimmer u. Hornblende aus Tonalit von Queensland untersucht. 9 Proben enthielten indes Sulfide und in diesen Sulfiden z. Tl. auch Edelmetalle, nämlich: Syenitischer Gneiſs, Westküste von Otago, Neuseeland. In 500 g Gestein 53 g Magnetkies mit etwas Kupferkies und 0,0003 g Ag, ähnliches Gestein derselben Provinz in 500 g 18,5 g Magnet- u. Schwefelkies, kein Edelmetall; Hornblendegranit derselben Provinz in 1000 g 12,2 g Magnet- und Arsenkies, kein Edelmetall; Glimmerdiorit derselben Provinz, 1000 g 4,9 g Schwefelkies mit 0,002 g Au und Spuren von Ag; Granit mit Kiesadern, Provinz Westland, Neuseeland, in 1000 g 28,9 g Arsen- und Magnetkies mit etwas Bleiglanz, in diesen 0,0002 g Au u. etwa 0,0001 g Ag; Diorit mit Kupferkiesader, Gegend von Walhalla, Viktoria, 16,5 g Kies mit 0,026 g Ag, kein Au in 1000 g; Muscovitgranit mit groſsen Hornblendekrystallen von Bendigo, Viktoria, 1000 g mit 16 g Schwefelkies ohne Edelmetall; aphanitischer Diorit, stark zersetzt und kalkspatführend, Gympie Goldfeld, Queensland, 8 g Schwefelkies ohne Edelmetalle in 1000 g, dasselbe Gestein andere Probe in 1000 g 42,7 g Schwefelkies und Bleiglanz mit 0,0001 g Au u. 0,0002 g Ag. Hiernach kommen die Edelmetalle von Australien u. Neuseeland, wo sie überhaupt in den Neben- oder in entfernteren Silikatgesteinen nachweisbar waren, nie in den Silikatmineralien, sondern nur in den Sulfiden vor und auch in diesen nicht immer.

3. Die vadose Region. Die über dem Grundwasserspiegel liegende vadose Region ist in Australien u. Neuseeland fast überall reicher als die Teufe. Dies ist

nach Vf. von vorn herein wahrscheinlich, weil, wenn die Lsgg. von unten kamen, durch Abnahme von Druck und Temperatur nahe der Oberfläche ein reicherer Nd. entstehen mufste. Ist aber etwa das Gold aus dem Nebengestein extrahiert worden, so mufs es sich nahe der Oberfläche, wo die Zers. am stärksten gewirkt hat, auch am reichlichsten finden. In beiden Fällen müssen natürliche Au-Lösungsmittel vorhanden sein. Vf. fand nun zwar in 53 Grubenwassern teils aus der Teufe, teils aus der vadosen Region nie Br und nur einmal eine Spur J, und künstliche Lsgg. von Eisenchlorid und Ferrisulfat von der Stärke der natürlichen brachten innerhalb von Monaten weder aus Metall, noch aus güldischen Kiesen bemerkbare Au-Mengen in Lsg., dagegen kann freies Cl leicht durch die Einw. der aus den Kiesen stammenden Schwefels. auf die im Grubenwasser stets enthaltenen Chloride sich bildende HCl u. deren Einw. auf höhere Manganoxyde entstehen, die in der vadosen Region allgemein verbreitet sind. Freie Schwefelsäure war nur selten, HCl dagegen fast immer nachzuweisen. Bei längerem Stehen an der Luft oxydiert gelöstes Ferrosulfat zu Ferrisulfat unter Freiwerden von Schwefelsäure u. Vermehrung der HCl. Daher fällen frische Grubenwasser infolge ihres Ferrosulfatgehaltes Au, während sie nach längerem Stehen bei Ggw. von Manganoxyden Au auflösen. Wenn nun auch in den Grubenwassern kein Au gefunden wurde, so ist nach Vorstehendem doch die Möglichkeit gegeben, dafs Au aus dem Nebengestein gelöst und auf den Lagerstätten abgesetzt werden kann. Auf einen solchen Vorgang deutet die Thatsache, dafs alte Grubenhölzer goldhaltig sind, ferner auf stattgehabte Auslaugung die gröfsere Feinheit des Au in den oberen Regionen. Den gröfseren Goldgehalt des Nebengesteins in der vadosen Region erklärt Vf. durch abgetragene Goldquarze, von denen aus sich das Au mechanisch oder gelöst in den zersetzten Gesteinen der vadosen Region leicht verbreiten konnte. Unterss. des Meereswassers, aus dem ja das Au auch stammen könnte, ergaben aus 100 kg das eine Mal 0,000 42 g, das andere Mal 0,000 46 g Au. Dagegen gelang es Vf. weder in rezenten Sedimenten der Meeresküste auch bei Ggw. von organischen Stoffen und Sulfiden Au nachzuweisen, noch auch künstlich mittels solcher Stoffe nachweisbare Au-Mengen aus Seewasser zu fällen. (Trans. Am. Inst. of Mining Engineers. Chicago. Februar **1897**.; Zeitschr. f. praktische Geologie **1898**. 357—63; N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. I. 245—48. Ref. Beushausen.) Hazard.

P. Choffat, *Mesozoische Dolomite Portugals.* Von 31 analysierten Proben mesozoischer Gesteine Portugals überstieg der Mg-Gehalt nur bei zweien den des Normaldolomits, während sich nämlich in diesem Magnesia zu Kalk wie 1 : 1,35 verhält, war dieses Verhältnis bei einem roten krystallinen Dolomit aus dem unteren Lias (Coimbraschichten) 1 : 0,92, bei einem kieselreichen Gestein aus denselben Schichten 1 : 1,21. Die meisten Proben, 21 von 33, enthielten etwas mehr Kalk als der Normaldolomit, das Verhälnis von Magnesia zu Kalk schwankte bei ihnen zwischen 1 : 1,4 u. 1 : 2 (Rhät, unterer Lias nördlich vom Tajo, rein dolomitischer Lias von Algarve und S. Thiago-de-Cacem, Malm, Urgonien, Cenoman bis oberste Kreide). Diese sich dem Normaldolomit nähernden Gesteine kommen sowohl rein u. krystallinisch, wie stark mit Mergel gemengt vor. Das Verhältnis 1 : 2 bis 1 : 3,4 besitzen 7 Rhätgesteine, 1 : 5 bis 1 : 8 drei mergelige Kalke, von denen einer dem Rhät, zwei der oberen Kreide entstammen. Vf. schliefst, dafs die dolomitischen Mergel eine Uferfazies darstellen u. meist eine Ästuarienfauna beherbergen, während die krystallinen Dolomite an die Korallenfazies gebunden sind. (Comm. da dir. dos trab. geol. de Portugal **3**. 2. 129—44; Jahrb. f. Mineral. **1900**. I. 234—35. Ref. Philippi.) Hazard.

J. J. H. Teall, *Ein phosphathaltiger Trachyt vom Clipperton-Atoll (nördlicher pazifischer Ozean).* Unter 10° 17′ nördl. Breite u. 109° 13′ westl. Länge von Greenwich liegt das kleine, nur von zahllosen Seevögeln bewohnte vegetationslose Atoll Clipperton. An einem Punkte des die Lagune einschliefsenden ringförmigen Riffes

erhebt sich ein 60 Fuſs hoher Fels. Derselbe war ursprünglich ein Trachyt mit groſsen porphyrischen Sanidinkrystallen, einer Grundm. von kleinen Feldspatmikrolithen und einer nicht mehr näher bestimmbaren M., welche die Zwischenräume zwischen den Feldspatkryställchen ausfüllte. Durch die Ausscheidungen der auf den Felsen nistenden Vögel drangen Phosphatlsgg., u. zwar wohl hauptsächlich Ammoniumphosphat, in das Gestein ein und wandelten zuerst die erwähnte Zwischenm., dann die kleinen, zuletzt die groſsen Feldspatkrystalle in ein wasserhaltiges Thonerdephosphat um (1., braunes, am wenigsten verändertes Gestein, 2. stärker verändertes Gestein, 3. weiſses, stark verändertes Gestein).

	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Glühverl.	Summe
1.	54,0	8,4	17,9	4,4	1,4	4,5	5,0	3,8	99,4
2.	43,74	17,0	—	—	—	—	—	12,3	—
3.	2,8[1])	38,5	25,9	7,4	—	—	—	23,0	99,8.

[1]) Dazu 2,2% in HCl unl. Substanz.

Vf. vergleicht das nach seinen Beobachtungen optisch isotrope Phosphat mit dem sogen. Redonit von Redonda in Westindien (zum Teil wenigstens sicher aus Andesit hervorgegangen), dem Minervit von der Minervagrotte bei Cesse in Hérault etc. Auf Clipperton finden sich auch mehr oder weniger stark in Phosphat verwandelte Korallenkalke. Clipperton Atoll ist einer der seltenen Fälle, in denen die Korallen sich direkt auf einem Kraterrande ansiedelten, dessen letzter Rest eben der oben erwähnte Fels ist. (Quart. Journ. of Geology **54**. 230—32; N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. I. 239—40. Ref. Salomon.) Hazard.

Paul Bourcet, *Analyse des Mineralwassers von Jouhe bei Dôle (Jura).* Das W. ist klar, von sehr schwachem Schwefelgeruch, besitzt eine Temperatur von 22,7° und eine $D^{12,7}$. von 1,0132. Die im W. gelösten Gase bestehen aus 29,35 Vol.-% CO_2, 7,32 Vol.-% O, 61,16 Vol.-% N, 2,47 Vol.-% CH_4 und Spuren von H_2S. Sein Gesamtrückstand beträgt 2,8347 g im Liter mit:

NaCl	$MgCl_2$	$Mg(HCO_3)_2$	$CaSO_4$	$Ca(HCO_3)_2$	$FeCO_3$
1,3203	0,2596	0,0105	0,9973	0,2598	0,0004 g,

auſserdem SiO_2 0,0097 und Spuren von Jod. Man kann das W. nicht zu den Schwefelwässern rechnen, wenn es auch nach H_2S riecht, vielmehr gehört es den Natrium-Magnesiumchlorid haltigen, aber an Mineralsubstanzen armen Mineralquellen an. (J. Pharm. Chim. [6] **11**. 223—24. 1/3. [12/2.]; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 144—45. 5/3.) Proskauer.

W. P. Anikin, *Über die Schwankungen im Bestande der Salze der Salzseen des Kaspibassins.* Die Salzseen der aralokaspischen Tiefebene, Überreste ein- und desselben Meeres, erweisen sich in ihrem Salzbestande höchst verschieden, manche enthalten vorzugsweise NaCl, andere Na_2SO_4 oder Na_2SO_4 und $MgSO_4$ (Bitterseen). Veränderungen des Salzbestandes gehen noch heute vor sich, NaCl-haltige Seen verwandeln sich in solche mit vorwaltenden Sulfaten und umgekehrt. Natürlich sind über die Ursachen dieser Wandlungen schon vielerlei Ansichten geäuſsert worden, die aber sämtlich der Kritik des Vf.'s nicht Stand halten. Als wirkendes Agens bezeichnet der letztere nun den Wind. Viele der Salzseen trocknen in jedem Sommer aus, wobei naturgemäſs Na_2SO_4 und $MgSO_4$ sich über NaCl absetzen. Letzteres ist fest, erstere dagegen bilden eine blasige, bröckelige M., die von den Winden fortgeführt u. zum Teil in noch nicht eingetrockneten Seen wieder abgesetzt werden kann, wodurch letztere im Laufe der Zeit zu Bitterseen werden müssen. Andererseits wird

natürlich ein See, dem nach dem Austrocknen die Bittersalze durch den Wind entführt werden, zu einem reinen Salzsee. Namentlich an seichten Stellen, in Buchten und Busen, die jeden Sommer austrocknen, geht das Auskrystallisieren der Bittersalze (besonders des Na_2SO_4) leicht vor sich.

Was die Herkunft der Bittersalze anlangt, so entstammt natürlich ein gewisser Prozentsatz dem vormaligen Meere, ein anderer dürfte wohl durch die Thätigkeit der Schwefelbakterien gebildet sein, die sich mit gröfster Wahrscheinlichkeit in den Salzseen finden, da schwarzer, H_2S entbindender Schlamm bereits auf ihrem Grunde nachgewiesen ist. Die von den Schwefelbakterien gebildete Schwefelsäure mufs natürlich den überall vorhandenen $CaCO_3$ in $CaSO_4$ überführen, der seinerseits mit NaCl in Wechselwirkung tritt und Na_2SO_4 bildet. Auch die Möglichkeit einer trockenen Umwandlung eines NaCl-$CaCO_3$-Gemenges in Na_2SO_4 unter der Einw. faulender organischer Substanzen ist bereits nachgewiesen (DARWIN in Peru). Auf diesem Wege liefse sich wohl der Reichtum des Kaspischen Meeres an Na- und Mg-Sulfaten erklären. Schon DARWIN wies auf die grofse Ähnlichkeit der patagonischen und sibirischen Salzseen hin. In Patagonien krystallisieren in trockener Jahreszeit aus dem Boden weiter Niederungsgebiete Salze aus, die vom Wind zu kleinen Haufen zusammengefegt werden. In der Nähe des Meeres wurden 37% NaCl in diesen, hauptsächlich aus Na_2SO_4 bestehenden Salzen nachgewiesen, einige Meilen landeinwärts nur noch 7% NaCl. Auch dieses Faktum kann die Vermutung erwecken, dafs das Na_2SO_4 sich im Boden durch die Thätigkeit von S-Bakterien bildet: in der Regenzeit sind die betreffenden Gegenden von schwarzem, stinkigem, salzhaltigem Schlamm bedeckt. (Annuaire geologique et minéralogique de la Russie **3**. 31—45; N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. I. 228—29. Ref. Doss.) HAZARD.

Analytische Chemie.

A. C. Langmuir, *Die Bestimmung von Schwefel in Asphalt.* Eine Kritik des Verf. von S. F. und H. E. PECKHAM (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 772; C. **99** II. 13). Dasselbe bedingt durch die gleichzeitige Bestimmung von Metallen und Schwefelsäure in einer Portion nicht allein Verluste an Zeit, sondern auch an Genauigkeit; auch sind Schwefelverluste bei der beschriebenen Verbrennung des Asphalts durchaus nicht ausgeschlossen. Vf. erhitzt den Asphalt erst bei niederer Temperatur so, dafs er sich nicht entzündet, u. steigert dieselbe erst später, wenn die flüchtigen Prodd. entfernt sind. Die Asche wird mit HCl extrahiert und der unl. Rückstand wie üblich aufgeschlossen, dann werden beide Lsgg. vereint und Schwefelsäure und Metalle in getrennten Portionen bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 99 bis 102. Februar. [24/11. 1899.] New-York.) RUFF.

A. C. Langmuir, *Die Bestimmung von Nickel in Nickelerzen.* Die Oxydation des Erzes geschieht am besten durch Salpetersäure unter Zusatz von 1—2 ccm Brom. Die salzsaure Lsg. wird mit H_2S gefällt, aufgekocht u. mit HNO_3 oxydiert; dann wird das Eisen durch Ammoniak gefällt, wobei ein Teil des Nickels mit niedergerissen wird, während der gröfsere Teil in Lsg. (*A*) bleibt. Das gefällte $Fe(OH)_3$ wird n konz. HCl gel., die Lsg. wird durch zweimaliges Ausschütteln mit Äther von dem gröfsten Teil des $FeCl_3$ befreit, aufgekocht, nochmals mit Bromwasser oxydiert und wieder mit NH_3 gefällt; es bleibt Lsg. (*B*). Die mit dem $Al(OH)_3$ u. den kleinen Mengen $Fe(OH)_3$ u. a. nochmals mitgerissenen Spuren von Ni werden durch Wiederholung der Fällung mit NH_3 in Lsg. (*C*) erhalten. *A*, *B* und *C* werden vereint, mit HNO_3 eingedampft, um die HCl, dann mit H_2SO_4, um die HNO_3 zu entfernen, und zur Bestimmung des Ni elektrolysiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 102—6. Februar. [24/11. 1899.] New-York.) RUFF.

C. **Davidson**, *Zur Bestimmung des Salpetersäurestickstoffs nach der Methode Schlösing.* Vf. benutzt hierzu folgende Anordnung der Apparate (Fig. 27): *b* ist ein Scheidetrichter von 50 ccm, *F* ein Kochkolben von 250 ccm Fassungsraum, *c* ein etwa 80 cm langes Glasrohr mit engem Lumen, *B* ein etwas geändertes SCHIFF'sches Nitrometer von 200 ccm Fassungsraum. Es ist unten durch Quecksilber abgeschlossen, steht durch *d* und *W* mit einer mit entluftetem W. gefüllten Flasche in Verbindung. Der Hahn *h* ermöglicht durch *e*, das T-Rohr *f* und den Hahn *k* die Verb. mit der Bürette *G*. Die Verbb. werden durch dickwandigen Gummischlauch hergestellt.

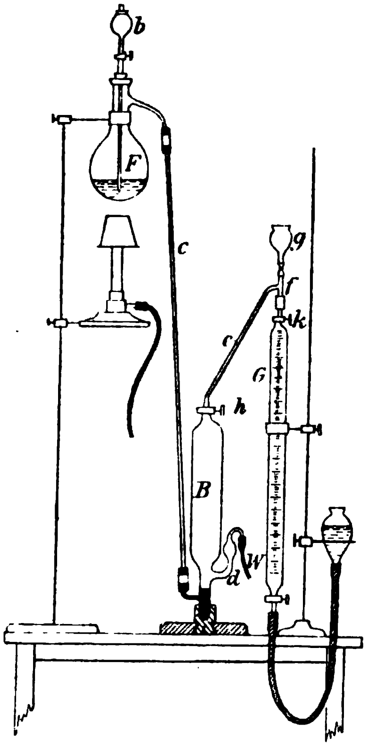


Fig. 27.

Man giebt in *F* 40 ccm einer Eisenchlorürlsg. von 20% Eisengehalt und ebenso viel HCl, D. 1,10, ein, füllt *B* und *e* von *W* aus mit Wasser, die Bürette *G* aus dem angeschlossenen Reservoir mit 7%ig. NaOH, bringt die Fl. in *F* zum Kochen und verdrängt alle Luft aus *F* und *c* nach *B* und drückt sie dann mit Hilfe der Flasche bei *W* durch *h*, *e* und *f* nach *g* hinaus. Nachdem so der App. entluftet ist, bringt man eine etwa 0,2 g $NaNO_3$ entsprechende Menge der salpetersäurehaltigen Fl. sehr vorsichtig durch *b* in *F* ein, spült mehrfach mit HCl obiger D. nach, kocht und treibt das NO erst nach *B*, dann nach dem Öffnen der Hähne *h* und *k* durch Heben der Flasche bei *W* in die Bürette *G*, deren unterer Hahn beim Vers. geöffnet bleibt. Um das Gas völlig aus *f* in die Bürette zu bringen, schließt man *h*, füllt *g* mit Lauge u. zieht Fl. und Gas durch Senken des Bürettengefäßes in die Bürette ein. Ist die Gasentw. beendet und alles NO in die Bürette gebracht, so wird die Volumablesung unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln und Korrekturen vorgenommen. Die obige Menge Eisenchlorür genügt zur Entw. von mehr als 800 ccm NO. (Chem. News **81**. 97—98. 2/3. Pollokshields, Glasgow.) WOY.

Paul Jannasch und **K. Biedermann**, *Über Fällung und Trennung des Kupfers in natronalkalischer Flüssigkeit durch Hydrazinsulfat oder Hydrazinchlorid.* Die quantitative Fällung und Trennung des Kupfers von anderen Elementen gelang in stark ätzalkalischen Fll. bisher nicht, denn auch die H_2O_2-Methoden sind nur bei denjenigen Metallen anwendbar, deren Hyperoxyde oder Hydroxyde in NaOH so gut wie unlöslich sind, was bekanntlich für das CuO nicht zutrifft. — Wie nun JANNASCH u. H. v. WINKLER fanden, läßt sich das Cu aus stark alkalischen Lsgg. mittels *Hydroxylamin* zwar quantitativ als Cu_2O fällen, doch bietet die Filtration des Nd. hierbei Schwierigkeiten. Die letzteren treten jedoch nicht auf, wenn man nach den Beobachtungen der Vff. das $NH_2 \cdot OH$ durch *Hydrazin* ersetzt, wobei sich das Kupfer ganz vollständig als Metall abscheidet. — I. Kupferbestimmung mittels Hydrazinsulfat. Die Lsg. des Kupfersulfats in heißem W. gießt man unter Umrühren in eine geräumige Berliner Porzellanschale (derartige Gefäße bewährten sich

besser als solche aus Platin), in welcher sich eine Lsg. von 5 g NaOH in 50 ccm W. befindet; dann giebt man 1—2 ccm siedend heifser, 3%ig. Hydrazinsulfatlsg. hinzu, erwärmt unter Umrühren, wobei unter Gasentw. Cu_2O entsteht, und reduziert letzteres durch weitere 3 ccm Hydrazinlsg. zu Metall. Der Nd. setzt sich rasch ab, wird nach dem Erkalten oder Verdünnen der Fl. auf einem Doppelfilter gesammelt, mit h. W. gut ausgewaschen und als CuO gewogen. — II. Trennung von Kupfer und Zink. Die Sulfate der Metalle wurden in nicht zu viel W. aufgenommen und unter stetigem Umrühren in eine 10%ig. Natronlauge eingetropft; nach Zusatz von 5 ccm 3%ig. Hydrazinlsg. wurde dann langsam erwärmt; ist dem Nd. — was allerdings kaum vorkommt — etwas $Zn(OH)_2$ beigemischt, so wäscht man ihn mit w., ganz verd. NaOH, dann erst mit W. aus und verfährt im übrigen wie oben. Das Filtrat wird angesäuert, das Zink als Carbonat gefällt und als ZnO gewogen. — III. Trennung von Kupfer und Arsen. Zur Verwendung gelangte eine salpetersaure Lsg. von Kupfersulfat und Arsensäure; nach der Ausfällung des Cu als Metall wurde die alkal. Fl. mit Salzsäure übersättigt, etwas Salpetersäure zugegeben u. auf 80 ccm eingeengt; aus der ammoniakalisch gemachten Lsg. wurde schliefslich das As mittels Magnesiamixtur ausgeschieden. — IV. Trennung von Kupfer und Zinn. Die Metalle wurden in der eben ausreichenden Menge Königswasser gelöst; zur Reduktion der mit W. verd. Fl. verwendet man am besten eine alkal. Hydrazinchlorhydratlsg., weil bei Gegenwart von Sulfaten sich dem Kupferniederschlag Spuren von Sn beimischen; um etwa mitgefallenes Zinn wieder in Lsg. zu bringen, ist es hier nötig, die alkal. Fl. etwas länger und stärker zu erhitzen. Das alkalische Filtrat wurde mit Salzsäure übersättigt, dann ammoniakalisch gemacht u. das Zinnhydroxyd in gelbem Schwefelammonium gelöst. Nachdem das Ganze noch einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert war, wurde durch Zufügen von Salzsäure Zinnsulfid gefällt. Letzteres war nach etwa einstündigem Erwärmen der Fl. gut filtrierbar, wurde mit H_2S-Wasser gewaschen und durch Glühen — zuletzt im Sauerstoffstrom — in Zinnsäure umgewandelt. — Die Fällungen und Trennungen gaben in allen Fällen sehr genaue Resultate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 631—36. 12/3. [Februar.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

J. K. Haywood, *Die Bestimmung von Glykogen und dessen relativen Mengen in verschiedenen Teilen des Pferdefleisches.* Durch eine Reihe von Vorversuchen ermittelte Vf. die folgende Bestimmungsmethode als die geeignetste, welche sich an das Verf. von BRÜCKE eng anschliefst. — 50—60 g zerhacktes Fleisch werden mit 300 ccm 0,1%ig. Kalilauge ca. 6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei die Fl. zum Schlufs auf 150 ccm eingedampft wird; man säuert mit HCl schwach an, setzt dann abwechselnd ca. 2 ccm HCl (1—5) und 10 ccm einer Kaliumquecksilberjodidlsg. (bereitet aus sd. 10%ig. KJ-Lsg. durch Sättigen mit HgJ_2) zu, bis alle Proteïnsubstanz gefällt ist (in Summa ca. 70—100 ccm) und füllt auf 500 ccm auf. Ein aliquoter Teil wird durch ein Faltenfilter abfiltriert u. mit KOH genau auf neutral titriert. Hiervon nimmt man die 2,5 g Ausgangsmaterial entsprechende Menge, setzt 3—4 Tropfen konz. HCl zu und fällt mit dem doppelten Volum A. das Glykogen. Dieses wird auf dem Filter erst mit 60%ig., dann mit 95%ig. A. und endlich mit Ä. gewaschen und anfangs bei 80—100°, zuletzt bei 115° getrocknet und mit dem Filter gewogen. Das Filter wird zur Entfernung des Glykogens mit siedendem Wasser ausgewaschen, wieder bei 115° getrocknet und gewogen.

Die Gewichtsdifferenz entspricht dem Glykogen. Dasselbe erwies sich nach Vf.'s Versuchen als fast frei von Proteïn und Asche. Die mitgeteilten Resultate sind befriedigend.

In einer beigefügten Tabelle giebt Vf. noch den Glykogengehalt des Fleisches von sieben verschiedenen Körperteilen eines Pferdes. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 85—93. Februar. [16/1.] U. S. Department of Agriculture.) RUFF.

Leopold Specht und **Fritz Lorenz**, *Neue Gerbstoffbestimmung.* (Vergl. ULLMANN S. 70 und HEINEMANN S. 518.) Die Methode beruht auf der Fällung des Safranins als Tanninantimonlack u. auf der Reduktionsfähigkeit des Safranins durch Hyposulfit. Das gerbstoffhaltige Material wird mit Brechweinstein und Safranin im Überschuſs gefällt u. das überschüssige Safranin mit Hyposulfit zurücktitriert. Der Titer des Hyposulfits ist auf Safranin gestellt. Die bei der Titration verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter giebt die unverlackte Safraninmenge und die Differenz dieser mit der ursprünglichen das zur Lackb. verbrauchte Safranin und damit auch die Wertigkeit des Gerbstoffs. Da der Sauerstoff des Wassers eine gewisse Menge Hyposulfit für sich absorbiert, so ist diese von dem Gesamttitrationsverbrauch in Abrechnung zu bringen. (Chem.-Ztg. **24.** 170—71. 28/2.) WOY.

Technische Chemie.

Vl. Staněk, *Über einen automatischen Apparat zur Bestimmung der Pentosane.* Nach der Methode von CHALMOT-TOLLENS zur Bestimmung der Pentosane muſs nach dem Auffangen von je 30 ccm Destillat die verflüchtigte Fl. durch einen neuen Anteil $12^0/_0$ig. Salzs. ersetzt werden. Um das Nachgieſsen der letzteren zu vermeiden, hat Vf. eine Vorrichtung an dem Destillationsapp. angebracht, welcher die Nachfüllung selbstthätig bewirkt. Der App. besteht aus dem Kolben *B*, welcher in ein mit einem Wärmeregulator *Th* versehenes Öl- oder Metallbad eintaucht. Durch den das Gefäſs *B* verschlieſsenden Pfropfen gehen zwei Glasröhren hindurch, wovon die eine, *r* in das Salzsäuremeſsgefäſs O_1 mündet, seitlich mit der Öffnung *o* versehen u. mit einem kleinen Cylinder *v* überstülpt ist. Dieser taucht in Quecksilber u. ist mittels eines Glasstäbchens an dem aus einem stärkeren Glasstabe hergestellten Wagebalken *P* aufgehängt. Das Meſsgefäſs O_1 ist ferner mittels zweier Röhrchen, t_1 und t_2, mit dem nach Art einer MARIOTTE'schen Flasche eingerichteten Salzsäurebehälter *N* verbunden. Das Röhrchen t_1, durch welches die S. in das Meſsgefäſs O_1 flieſst, reicht bis nahe an die Quecksilberoberfläche; das Röhrchen t_2, durch welches Luft in die MARIOTTE'sche Flasche strömt, mündet in letztere mit einer Kapillarspitze u. endet im Meſsgefäſs in einer bestimmten Höhe. Die genaue Stellung dieses Röhrchenendes, von welcher die Höhe, bezw. die Menge der Salzsäure im Meſsgefäſs O_1

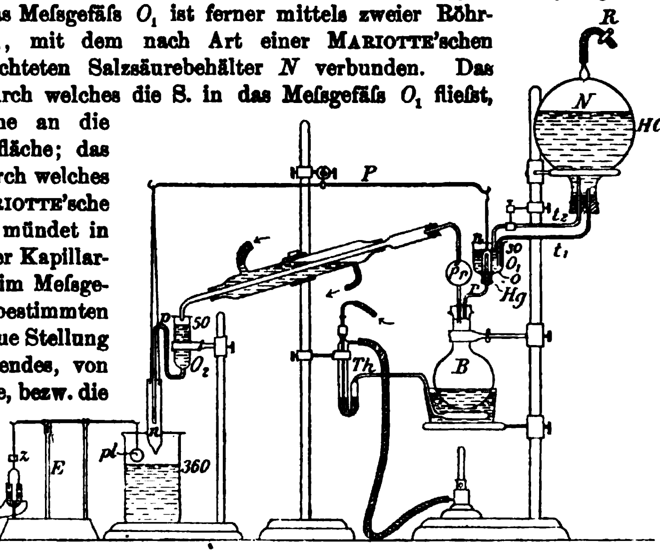


Fig. 28.

abhängt, geschieht mittels der Schraube *s*. Die Füllung des Behälters *N* mit S. geschieht in der Weise, daſs letztere in das Meſsgefäſs O_1 gefüllt und bei *R* in *N* eingesogen wird.

Die bei der Dest. sich entwickelnden Dämpfe gelangen durch das Übersteigrohr

pr in den Kühler, aus dem die kondensierte Fl. in das Meſsgefäſs O_2 abflieſst, das mit einem Überfallrohr *p* versehen ist. Durch letzteres entleert sich selbstthätig O_2, sobald das Dest. darin 30 ccm beträgt. *p* mündet in ein dünnwandiges, unten offenes und spitzes, 30 ccm haltendes Gefäſs *n*, das mittels Platindrähten an dem Stabe *P* aufgehängt ist. Unter *n* befindet sich ein Becherglas, welches das gesamte Destillat aufnimmt und mit einem elektrischen Indikator *E* versehen ist, welcher in Funktion tritt, sobald das gewünschte schlieſsliche Volum an Destillat im Becherglase angesammelt ist.

Aus der Beschreibung des Apparates ergiebt sich auch zugleich sein Funktionieren. Die Ausfluſsöffnung vom Gefäſs *n* muſs man so wählen, daſs es kurz nach dem Abflieſsen der S. aus O_1 entleert ist, was man durch einen Versuch bald erzielt. Den App. fertigt die Firma F. HUNÉK in Prag an. (Zeitschr. f. Zucker.-Ind. Böhm. **24.** 227—30. 13/2.) PROKAUER.

G. Bornemann, *Die Entwickelung der Fettindustrie im neunzehnten Jahrhundert.* (Fortsetzung von S. 634.) Sodann berichtet Vf. über neu eingeführte und verwendete Fette, wie das Cocosöl, Palmöl, Palmkernöl, Wollfett, Cottonöl, Erdnuſsöl, Sesamöl u. Maisöl, berührt kurz die Firnisfabrikation, die vielfachen Versuche zur künstlichen Eindickung nicht trocknender Öle, die blown oils der Engländer, die Herstellung von Kunstbutter und die Unterss. über das sog. Ranzigwerden der Fette. Ausführlicher geht Vf. alsdann auf die Entw. der Seifenfabrikation im XIX. Jahrhundert und auf die erst in diesem Jahrhundert durch die Unterss. CHEVREUL's begründete Stearinfabrikation ein. (Schluſs folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **7.** 41—45. März.) ROTH.

Hermann Fischer, *Verkohlung von Holzabfällen.* Vf. bespricht in einem Vortrage die Gesichtspunkte, welche zur Erzielung einer rentabelen Verkohlung von Holzabfällen (Sägespänen, ausgelaugten Farb- u. Gerbhölzer) zu beachten sind, insbesondere auch die Gründe, warum die bisherigen Methoden der Verarbeitung von Holzabfällen zu einem rentabelen Resultat nicht geführt haben. Diese Gründe waren insbesondere, „das Bestreben, die Abfälle vollkommen zu entwässern, die Brikettierung derselben, unzweckmäſsiges Trocknen und Verkohlen überhaupt, ferner zu komplizierte und zu teure Apparatur und Betriebweise“. Zum Schluſs bespricht Vf. einen ihm patentierten Apparat (vgl. C. **99.** I. 574), durch welchen nach Möglichkeit die obigen Fehler vermieden werden, u. welcher sich bei einer Verarbeitung von groſsen Mengen Holzabfällen im ununterbrochenen Betrieb seit einiger Zeit bewährt hat. (Z. f. angew. Ch. **1900.** 192—97. 20/2. [9/1.* Sitzung d. Bezirksvereins Berlin d. Vereins deutscher Chemiker.].) HESSE.

J. A. Mathews, *Laboratoriumsverfahren zur kontinuierlichen und gleichmäſsigen Entwickelung von Acetylen und zu dessen Reinigung.* In einer Flasche mit weiter Öffnung und doppelt durchbohrtem Stopfen hängt man das Calciumcarbid in einem Drahtkorb so auf, daſs es von dem sich bildenden Kalkschlamm ferne gehalten wird, und bedeckt es mit reichlich absol. oder 95%ig. Alkohol. Läſst man dann durch die eine Öffnung tropfenweise W. zum A. flieſsen, so erzielt man eine gleichmäſsige Entw. des durch die andere Öffnung austretenden Gases ohne wesentliche Temperaturerhöhung des Flascheninhaltes.

Zum Reinigen des Gases dient am besten eine Kombination der Verfahren von HEMPEL und ULLMANN, indem man es erst durch eine schwach saure Kupfersulfatlsg., dann durch 1—2 mit Bimssteinstücken gefüllte Türme passieren läſst, die mit einer Lsg. von Chromsäure in Schwefelsäure beschickt sind. Das so entwickelte Acetylen besitzt einen schwachen und angenehmen Geruch, der A. kann abdestilliert u.

von neuem verwendet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22.** 106—8. Februar. [2/1.] Columbia University.) RUFF.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Apparate. **Josef Jan Frič**, Prag, *Polarisationsapparat mit Glasskala.* Bei Polarisationsapparaten mit Glasskalen nach dem Patente 105926 wird der Nonius durch eine Lupe ersetzt, deren mit Mikrometerskala oder Filarmikrometer versehenes Okular das Bild der einzelnen Grade in Bruchteilen teilt. (Patentbl. **21.** 105. DRP. 106575. 27/1. 99.; Zus.-Pat. zu 105926. 23/10. 98.; vgl. C. **1900.** I. 383.)

Carl Knopf, Eidelstedt, und **Ernst Westphal**, Stellingen-Langenfelde, *Apparat zum ununterbrochenen Trocknen, Destillieren und Abkühlen von schlammigen, pulver- und stückförmigen Stoffen.* Der Apparat, welcher zum Trocknen, Destillieren und Kühlen schlammiger, pulveriger und stückförmiger Stoffe dienen soll, besteht im wesentlichen aus drei übereinander angeordneten, horizontal liegenden, mit Förderschnecken versehenen Retorten, die durch Überfallrohre miteinander verbunden sind. Während die eigentliche Destillation in der von einer Heizanlage aus erhitzten mittleren Retorte stattfindet, wird das Material in der oberen von den Abgasen der Heizung vorgetrocknet. In der untersten Retorte wird das entkokte Material gekühlt. Dabei sind, um ein Entweichen von Gasen aus der eigentlichen Destillierretorte in die darunterliegende Kühlretorte zu verhüten, in dem zwischen diesen angeordneten Stutzen zwei Absperrorgane angebracht, von denen das untere erst geöffnet wird, nachdem das obere bereits wieder geschlossen ist, wodurch beim Übertritt des Materials sowohl ein Verlust an Gasen als auch eine Verunreinigung des entgasten Materials vermieden wird. (Patentbl. **21.** 130. DRP. 106714. 28/7. 98.)

Trockenvorrichtungen. **Alonzo Pawling** und **Henry Harnischfeger**, Milwaukee, V. St. A., *Heiz- und Rührvorrichtung für Trockentröge.* (Patentbl. **21.** 182. DRP. 105431. 26/5. 97.)

Fellner & Ziegler, Frankfurt a. M.-Bockenheim, *Pneumatische Speisevorrichtung für Trockentrommeln und Mischvorrichtungen.* (Patentbl. **21.** 152. DRP. 105624. 6/12. 98.)

Kälte- und Eiserzeugung. **Eugen Blasberg & Co.**, Düsseldorf, *Vorrichtung zum Kühlen und feinen Verteilen von Flüssigkeiten.* (Patentbl. **21.** 101. DRP. 106349. 24/5. 98.)

Constantin Marx, Leipzig, *In das Haus eingebauter Eisschrank.* (Patentbl. **21.** 132. DRP. 106352. 26/2. 99.)

Oskar Sjöqwist, Dresden, *Kühlschrank.* Die dem Oxydieren ausgesetzte Zinkauskleidung für Eisschränke wird durch eine billige oxydfreie ersetzt, unter Vermeidung der bisher zur oxydfreien Auskleidung benutzten Steingut-, Marmor- oder Terrazzoplatten. Die ungehobelten Holzwände des Schrankes werden nämlich mit einer Chlormagnesiumlösung getränkt und mit breiartigem Sorel-Cementmörtel bestrichen. (Patentbl. **21.** 101. DRP. 106612. 2/6. 98.)

Filter. **Paul Dame**, **H. J. Pottevin** und **A. Piat**, Paris, *Abdichtungsvorrichtung für Filterplatten.* Die Filterplatten werden auf ihrer Schnittfläche und auf ihrem Rande mit einer Masse versehen, welche aus Korkpulver besteht, das mit Bindemitteln, wie Kollodium, Kautschuk, Guttapercha, Chromgelatine u. dgl. präpariert worden ist. (Patentbl. **21.** 107. DRP. 106728. 22/8. 97.)

Isidor Fokchaner, Brüssel, *Filter mit Verteilungsraum für das zu filtrierende Wasser.* (Patentbl. **21.** 182. DRP. 106968. 24/4. 98.)

Abwasserreinigung. **Paul Degener**, Braunschweig, *Verfahren zur Entfernung von Chlor oder Chlorkalk aus Abwässern.* Abwässer, welche mit Chlor oder Chlorkalk desinfiziert worden sind, werden dadurch von dem überschüssigen Chlor, bezw. Chlorkalk befreit, dafs man dieselben durch Schichten von Braunkohle oder Torf filtrieren läfst. (Patentbl. **21.** 156. DRP. 107232. 27/1. 99.)

Gesundheitspflege. **Gottfried Hüttemann** und **Julius Zrzawy**, Brüx, Böhmen, *Verfahren zur Herstellung eines Enthaarungsmittels.* Ein haltbares, die Haut nicht angreifendes Enthaarungsmittel wird dadurch gewonnen, dafs man gebrannten Kalk mit einer Zuckerlsg. ablöscht und in die entstandene Zuckerkalklsg. Schwefelwasserstoff einleitet. Man kann jedoch auch so verfahren, dafs man zuerst eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Zuckerlsg. herstellt und das Ganze dann mit Kalk verrührt. Es wird so eine hellgraue Masse erhalten, die mit so viel Talk gemischt wird, dafs sie etwa 5% der Grundsubstanz enthält. Zum Gebrauche wird diese Mischung mit W. zu einem Brei angerührt und auf die zu behandelnde behaarte Hautstelle aufgetragen. Nach Verlauf von etwa 10 Minuten wird das Mittel von der Haut abgewaschen, welche nun haarfrei geworden ist. (Patentbl. **21.** 163. DRP. 107242. 25/9. 97.)

Desinfektion. **Carl Wegener**, Berlin, *Schachtofen zum Verbrennen und Schmelzen von Müll.* In den durch Kohlenstaub gefeuerten Schachtofen wird der Müll von oben durch einen sich drehenden und aufsen von den Abgasen erhitzten Fördercylinder eingeführt. Aufserdem wird noch in den Fördercylinder selbst ebenfalls durch Abgase erhitzte Luft eingeführt, um eine rauch- und geruchlose Verbrennung zu erzeugen. Die unverbrannten Bestandteile des Mülls gelangen in verflüssigtem Zustande auf die Schachtsohle und werden dort zusammen mit den zur Heizung dienenden Abgasen in einen mit Schlackenabflufs versehenen Kanal geleitet. (Patentbl. **21.** 136. DRP. 106985. 25/9. 98.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zum Desinfizieren mittels Formaldehyds.* Die aus einem mit Formalin gefüllten Druckbehälter gespeiste Zerstäuberdüse mündet in ein die Feuergase fortleitendes Rohr. Die innerhalb dieses Rohres unter Druck ausströmende Formaldehydlsg. saugt die Feuergase heran, welche ihrerseits eine Erhitzung und Vergasung der zerstäubten Formaldehydlsg. bewirken. (Patentbl. **21.** 163. DRP. 107243. 2/2. 98.; Zus.-Pat. zu 102074. 31/7. 97.; vgl. C. **99.** I. 1176.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Desinfektion mit Formaldehyd.* Läfst man auf ein Gemisch von polymerem Formaldehyd, z. B. Paraformaldehyd, und gebranntem Kalk, welches Gemisch auch in Form geprefster Stücke verwendet werden kann, W. einwirken, oder löscht man gebrannten Kalk mit einer wss. Formaldehydlsg. ab, so wird durch die erzeugte Wärme nicht nur Formaldehydgas entwickelt, sondern es entweicht auch ein grofser Teil des überschüssig beigefügten W. als Dampf. Dadurch wird der zu desinfizierende Raum rasch mit der erforderlichen Formaldehydmenge angefüllt und ihm gleichzeitig eine grofse Menge Wasserdampf zugeführt. Das Verfahren bedarf zu seiner Ausführung weder einer besonderen Vorrichtung, noch einer eigenen Heizquelle, es ermöglicht die genaue Dosierung des Desinfektionsmittels und verursacht nur geringe Kosten. (Patentbl. **21.** 163. DRP. 107244. 20/11. 98.)

Elektrochemie. **Eugen Folkmar**, Berlin, *Trockenelement, welches als Leydener Flasche benutzt werden kann.* Die das Gefäfs des Trockenelements bildende Zinkelektrode ist von einem weiteren Mantel aus Metall umgeben und von diesem durch eine Zwischenschicht aus isolierendem Stoffe getrennt. Letzterer bildet das Dielektrikum des Kondensators, während die metallische Umhüllung und die Metallseite des Elements die äufsere und innere metallische Belegung desselben darstellen. (Patentbl. **21.** 160. DRP. 107097. 30/4. 99.)

Société anonyme l'oxyhydrique, Brüssel, *Verbesserungen an Glocken für elektrolytische Apparate.* Um bei der Elektrolyse von W. in völlig sicherer Weise die Vermischung der Gase zweier benachbarter Zellen zu verhindern und trotzdem gleichzeitig die Zirkulation des Elektrolyten zu begünstigen, bringt man eine Durch-

löcherung der Scheidewände oder Diaphragmen mit einer Reihe kleiner Löcher von einem 1 mm nicht übersteigenden Durchmesser in möglichst großer Zahl derartig an, daſs ihre Gesamtzahl ein einige Centimeter hohes und an der ganzen Breite der Scheidewand im Niveau des unteren Endes der parallel zu und zwischen den Scheidewänden senkrecht angeordneten Elektroden und oberhalb des unteren Endes der Diaphragmen hinlaufendes Band bildet. Die derartig angeordneten Durchlochungen unterscheiden sich von denen des Patentes 83097 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. R. 1031) dadurch, daſs sie nur den Durchgang der Ionen begünstigen, aber weder Flüssigkeit, noch Gase durchlassen. (Patentbl. **21.** 130. DRP. 106226. 26/2. 98.)

Aufbereitung. **Mechernicher Bergwerks-Aktien-Verein**, Mechernich, *Elektromagnetischer Erzscheider mit zwei gegeneinander umlaufenden Walzen.* (Patentbl. **21.** 153. DRP. 107178. 17/7. 98.)

Metalle. **Edouard Martin**, Paris, *Verfahren zum Plattieren von Stahlblechen mit Silber.* Auf einer Stahlplatte wird zunächst ein Kupferniederschlag erzeugt, der gegebenenfalls durch Anpressen eines dünnen und gereinigten Kupferbleches noch verstärkt und auch mit einem dünnen galvanischen Überzuge aus Zink oder Zinn überzogen werden kann. Auf die Kupferschicht wird eine Silberschicht durch Auflegen eines Bleches oder durch Aufgieſsen erzeugt. Das Ganze wird schlieſslich rotglühend einem starken Drucke ausgesetzt oder in diesem Zustande zu dünnen Blechen ausgewalzt. (Patentbl. **21.** 100. DRP. 106452. 17/2. 98.)

Carl Francisci, Schweidnitz i. Schl., *Muffelofen zum Destillieren von Zink, Kadmium u. dgl.* (Patentbl. **21.** 166. DRP. 107247. 16/4. 99.)

Hugo Palmquist, Stockholm, *Verfahren zur Reaktivierung von Chlor bei der Edelmetalllaugerei.* Das Verfahren beruht darauf, daſs man dem mit Chlor zu behandelnden Erzschlamm einen geringen Zusatz solcher Chloride giebt, welche mit freiem Chlor Superchloride bilden, und welche andererseits wieder das Chlor verhältnismäſsig leicht abgeben. Hierher gehört z. B. Manganchlorür, Bleichlorid etc. Die Wirkungsweise ist derart, daſs zunächst höhere Chloride gebildet werden, und daſs diese dann in Wechselwirkung mit den zu chlorierenden Metallen ihr Chlor wieder abgeben, wodurch dieses wieder in den Entstehungszustand gebracht wird. Selbstverständlich kann das gleiche Verfahren auch mit anderen Halogenen durchgeführt werden, wobei dann die entsprechenden Halogenide zur Anwendung kommen. (Patentbl. **21.** 165. DRP. 107246. 5/4. 98.)

Erden. **Reinhard Wagnitz**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines magnesiumsuperoxydhaltigen Präparates.* Ein magnesiumsuperoxydhaltiges Präparat erhält man dadurch, daſs Natriumsuperoxydpulver mit Magnesiahydratpulver oder pulveriger basisch kohlensaurer Magnesia trocken gemischt und dabei das zur Zersetzung des Natriumsuperoxyds nötige W. in einem Teil des Magnesiahydrats oder der basisch kohlensauren Magnesia fein und gleichmäſsig verteilt zugeführt wird. Das erhaltene Produkt wirkt bei Berührung mit organischen Körpern auſserordentlich antiseptisch und ist im Gegensatz zu dem bereits bekannten Magnesiumsuperoxyd haltbar. (Patentbl. **21.** 156. DRP. 107231. 8/1. 99.)

Phosphate. **Paul Mellmann**, Berlin, *Verfahren zum Zerkleinern von Phosphatschlacke unter Überführung in Schlackenwolle.* Die Phosphatschlacke wird in feuerflüssigem Zustande nach Art der Herstellung von Schlackenwolle durch einen Dampf-, Preſsluft- oder Dampfluftstrahl zerrissen und die zerrissene Schlacke in Kugelmühlen oder Desintegratoren pulverisiert, wodurch gegenüber dem gegenwärtig üblichen Pulverisieren der sehr harten Schlacke selbst bedeutend an Dampfkraft gespart wird. (Patentbl. **21.** 157. DRP. 107234. 15/11. 98.)

Schluſs der Redaktion: den 19. März 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 15. 11. April.

Apparate.

R. Nasini, *Optische Prüfung einiger Quarzplatten zur Kontrolle der Saccharimeter, ausgeführt im Auftrage der internationalen Kommission für die Einheitlichkeit der Analysenmethoden des Zuckers.* Vf. teilt die Resultate mit, die er bei der optischen Prüfung der ihm übersandten Normalquarzplatten erhalten hat, und über die er bereits in der II. Sitzung der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckerunters. am 31. Juli 1898 in Wien berichtet hat. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 169—75. 1/3. [Oktober 1899.] Chem. Univ.-Inst. Padua.) ROTH.

Armand Gautier, *Röhrenofen für feste, beliebig zu regulierende Temperaturen.* Zum Studium der Schnelligkeit und der Begrenzung der Verbb. von Gasen bei bestimmten Temperaturen hat Vf. den in den Figg. 29 und 30 abgebildeten Ofen konstruiert. Das Innere des Ofens besteht aus Chamottesteinen, u. zwar aus zwei Teilen. Der untere Teil ist ein halbcylindrisches Chamotterohr, der obere besteht aus beweglichen Kacheln wie beim Verbrennungsofen. Der untere Teil, das cylindrische Rohr, wird von einem starken Eisenblech *G* mit 4 Füßsen getragen u. ist von 24 Löchern, je 12 auf jeder Seite, für 24 Bunsenbrenner *B* durchdrungen. Die Brenner stehen, wie aus Fig. 29 ersichtlich, etwas geneigt. Auf den beiden Seiten des Eisenblechs wird der Ofen von zwei runden Eisenplatten abgeschlossen, welche je ein Loch haben, durch welche ein schmiedeeisernes Rohr (1 cm dick) geführt ist. Dieses Rohr *F* ruht auf zwei Chamottestücken, welche auf beide Enden des cylindrischen Chamotterohrs gelegt sind. Hierdurch wird das Eisenrohr *F* ca. 15 mm von der unteren Wand des Ofens entfernt gehalten, so daſs das Rohr an keiner Stelle mit den Metallteilen des Ofens in Verb. steht. Wenn der Schornstein *G* aufgesetzt und die Kacheln in der in Fig. 29 angegebenen Weise angelehnt sind, bilden die Kacheln um das Innere *A* des Ofens eine konzentrische Röhre, in welcher die Flammen der Bunsenbrenner brennen.

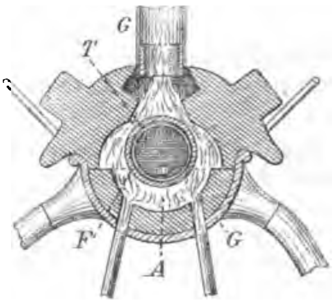


Fig. 29.

In das Eisenrohr *F* werden die zu erhitzenden Gegenstände (Porzellanröhre, Schiffchen etc.) gebracht. Fig. 30 zeigt den Ofen in Verb. mit einem Pyrometer *P* von LE CHATELIER. Das Porzellanrohr wird in der Eisenröhre an beiden Enden durch ringförmige Chamottestücke gehalten, so daſs das Porzellanrohr konzentrisch das Eisenrohr durchdringt, ohne es an einer Stelle zu berühren. Beim Gebrauch des App. wird das Gas nach dem Passieren eines gut wirkenden Regulators durch die beiden Rampen *r* in die Brenner *B* geleitet, welche je nach der gewünschten Temperatur reguliert werden. Wünscht man nur niedere Temperaturen zu erzielen, so wird nur die Hälfte der Brenner, u. zwar abwechselnd je zwei, angezündet. Infolge der eigentümlichen Form der Kacheln (vgl. Fig. 29) umhüllen die Gasflammen das

Eisenrohr vollständig. Es gelingt, mit diesem Ofen an allen Punkten desselben ziemlich gleichmäfsige Temperaturen zu erzielen, wie Vf. durch Messungen konstatierte. Bei Anwendung von empfindlichen Gasregulatoren kann man auch die Temperatur auf längere Zeit konstant halten. — Bei Verwendung des Ofens an Stellen,

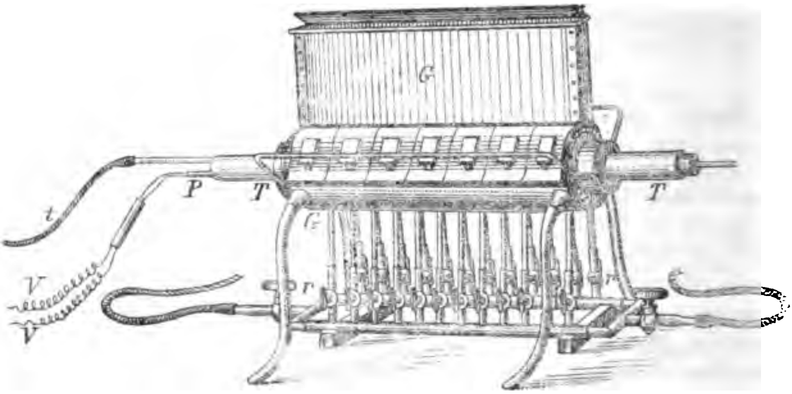


Fig. 30.

an welchen Gas nicht zu erlangen war — Vf. benutzte den App. auf hohen Bergen u. auf offenem Meere —, wurden die Bunsenbrenner durch Petroleum-Primusbrenner ersetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 628—33. [5/3.*].) Hesse.

Armand Gautier, *Gasapsorptions- und Gaswaschapparat.* Der in Fig. 31 abgebildete App. hat trotz seines geringen Volums eine sehr gute Wirkung. Die geringe Menge Fl. bewirkt, dafs die von der Löslichkeit der Gase in der Fl. herrührenden Fehler fast vollständig wegfallen. Der völlig aus Glas verfertigte App. besteht aus zwei Kugeln von ca. 10 ccm Inhalt, welche durch ein Glasrohr von 10 cm Länge und durch eine Schlange in Verb. stehen. Letztere geht von der Mitte der unteren Kugel ungefähr aus und endet an der Seite der oberen Kugel, welche oben durch eine eingeschliffene Glaskappe bedeckt ist. Beim Gebrauch wird die untere Kugel u. etwas darüber mit der Absorptionsfl. gefüllt. Das Gas wird in die untere Kugel durch das Einleitungsrohr geleitet. Dadurch wird die Fl. aus der unteren Kugel in die Schlange gedrängt, in welcher die Fl. zirkuliert, in die obere Kugel gelangt und von dort aus wieder durch das mittlere Glasrohr in die untere Kugel fällt. Wenn das Gas die untere Öffnung der Schlange erreicht hat, geht es durch die Schlange und zirkuliert in derselben. Da die Schlange an ihrem unteren Ende eine Verengung hat, so kommt das Gas nur in kleinen Bläschen in die Schlange und steigt dort zusammen mit der Fl. in die Höhe. In der oberen Kugel angelangt, entweicht das Gas durch das Ableitungsrohr, während die Fl. wieder in die untere Kugel fällt.

Die Vorteile dieses App. bestehen darin, dafs das Gas in kleinen Bläschen vollständig von der Fl. umgeben wird, dafs die Oberfläche der Fl., welche das Gas umgiebt, stets erneut wird, und dafs daher grofse Mengen Gas von einer kleinen Menge Fl. gewaschen, bezw. absorbiert werden. Mit einem kleinen App., welcher nur 8 ccm KOH (D. 1,3) enthielt, konnten 150—200 l Luft besser von CO_2 befreit werden, als mit einem Liebig'schen Kaliapp. mit 5 Kugeln, welcher noch mit einem geneigten, mit Glasperlen und KOH gefüllten Glasrohr von 80 cm Länge versehen war. Der Druck in diesem App. von 10 cm Gesamthöhe beträgt ca. 8—9 cm Wassersäule.

Durch Verminderung des Durchmessers der Schlange kann dieser Druck noch reduziert werden. Der App. hat gute Dienste bei der Unters. der Luft und der Verbrennungsgase geleistet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 141—44. 5/3.) Hesse.

H. Rabe, *Über Gas- und Flüssigkeitsmessungen.* Bei den kontinuierlichen chemischen Prozessen versagen die gewöhnlichen Meſsvorrichtungen für strömende Gase und Fll. infolge der chemischen Eigenschaften des betreffenden Mediums meist völlig. Eine ständige Messung wäre aber gerade hier von gröſstem Vorteil. Die Druckdifferenz in der Leitung, welche das Strömen verursacht und schon jetzt, namentlich bei Gasen, zur Bestimmung der Geschwindigkeit benutzt wird, ist meist klein und wegen der schwer zu bestimmenden Einflüsse der Leitungswandungen nur ungenaue Resultate gebend. Vf. ruft deshalb in der Leitung an einer beliebigen Stelle absichtlich eine Druckdifferenz von beliebiger Gröſse hervor, indem er durch Schieber, Hähne oder Ventile eine Drosselung des Stromes herstellt u. an die zwei Seiten der Drosselung ein Manometerrohr anschlieſst (Fig. 32). Die Fl. dringt in die beiden Schenkel ein und preſst die vorhandene Luft so weit zusammen, bis sie dem Leitungsdruck das Gleichgewicht hält. Die in den Schenkeln sich zeigende Druckdifferenz entspricht der durch die Drosselung entstandenen Druckdifferenz. Einer bestimmten Drosselung und einer bestimmten Druckdifferenz entspricht eine ganz bestimmte Geschwindigkeit der Fl. Bei Gasleitungen giebt man dem Manometerrohr eine solche Gestalt (Fig. 33), daſs seine tiefste Stelle von einer Fl. eingenommen werden kann, deren Lage von den durch die Drosselung hervorgerufenen Drucken bedingt wird.

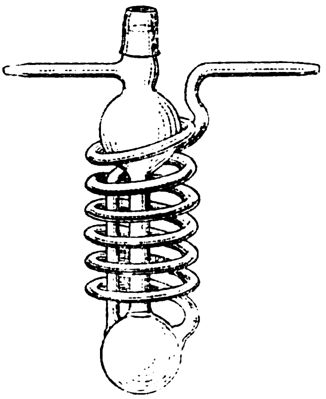


Fig. 31.

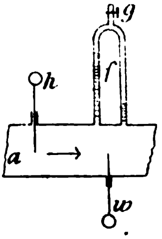


Fig. 32.

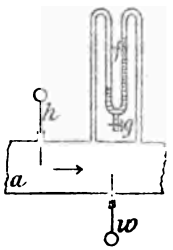


Fig. 33.

An welchen Stellen der Leitung die Geschwindigkeitsmessung erfolgt, bleibt gleichgültig. Messungen an verschiedenen Stellen einer in Ordnung befindlichen Leitung müssen übereinstimmende Resultate ergeben, sonst bestehen Undichtigkeiten in der Leitung. Bestehen aber solche sicher nicht, so geben die Geschwindigkeitsmessungen der eintretenden u. austretenden Fll., z. B. bei Destillationen die direkten Ausbeuten in jedem Augenblick an.

Das Verfahren kann Anwendung finden zum Teilen von Strömen in einem bestimmten Verhältnis. Vf. läſst diesbezügliche Apparate, welche er Hahnmesser und Hahnteiler nennt, von der Krauschwitzer Thonwarenfabrik für chemische Industrie anfertigen. Für Laboratorien hat zum Messen von Gas- oder Flüssigkeitsströmen Dr. Peters & Rost in Berlin einen Geschwindigkeitsmesser aus Glas nach demselben Prinzip konstruiert. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 236—40. 6/3.) Woy.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Th. Tommasina, *Antwort an Herrn D. Tommasi gelegentlich seiner neuerdings in die Comptes rendus eingerückten Bemerkung.* Es wird die Prioritätsreklamation von Tommasi (S. 706) zurückgewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 718. [12/3.*].) Bodl.

A. Thiel, *Bemerkungen zu Vaubel's Betrachtungen über Neutralisationswärme u. elektrolytische Dissociation.* Die Arbeit von VAUBEL (Chem.-Ztg. **23**. 764; C. **99**. II. 817) enthält nach Vf. grofse Irrtümer in den Voraussetzungen und in der rechnerischen Behandlung. Vor allem darf man nicht die Neutralisationswärme der Ionen H· und OH′ (137—138 k = 100 g cal.) in Zusammenhang bringen mit der Verbrennungswärme der Gase Wasserstoff und Sauerstoff (nach VAUBEL „Ionen" O und H_2) 683 k; auch ist es unzulässig, die Verbindungswärme der beiden Wasserstoffatome ohne weiteres einander gleich zu setzen. Die VAUBEL'sche Erklärung der Differenz zwischen 137—138 k und 341 k $\left(\frac{683}{2} k\right)$ durch Annahme von Komplexen $(H_2O)_6$ in fl. W. ist ferner insofern falsch, als VAUBEL annimmt, dafs die Kraft, die nötig ist, um 1 H_2O aus diesem Komplex herauszureifsen, $^1/_6$ derjenigen ist, die diese 6 Moleküle zusammenhält, während sie faktisch $^1/_2$ beträgt. In bezug auf den von VAUBEL angenommenen Übergang der Ladungen der Ionen H· und OH′ auf die Metall- und Säureionen bei der Neutralisation weist Vf. auf die gänzlich unwahrscheinlichen Folgerungen aus dieser Annahme hin. Die von VAUBEL aus ihr berechnete Differenz zwischen Zersetzungsspannung eines Neutralsalzes und der entsprechenden Säure ist nach VAUBEL's eigener Angabe. (Chem.-Ztg. **24**. 35. 391) mit einem Rechenfehler von 100 °/₀ behaftet, stimmt aber mit der experimentell gefundenen! (J. pr. Ch. [2] **61**. 141—50. 22/2. [November 1899.] Clausthal.) RASSOW.

Emil Bose, *Über eine praktische Form von Normalelementen und Normalelektroden.* Normalelemente von geringem Widerstand und grofser Kapazität stellt man sich nach Fig. 34 bequem mit Hilfe eines Exsikkatorgefäfses mit Ringeinsatz her. Die Quecksilberelektrode kommt auf den Boden, das Amalgam in den Ringeinsatz. Der Knopfdeckel ist durch eine aufgeschliffene Glasplatte mit zwei Durchbohrungen ersetzt, durch welche mit Quecksilber gefüllte Glasröhren mit eingeschm.

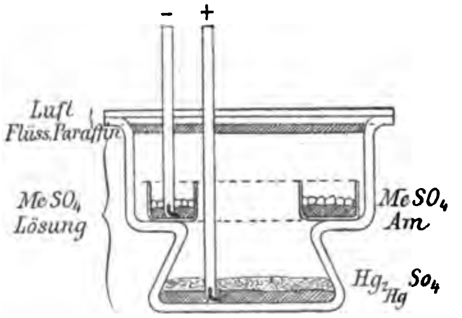


Fig. 34.

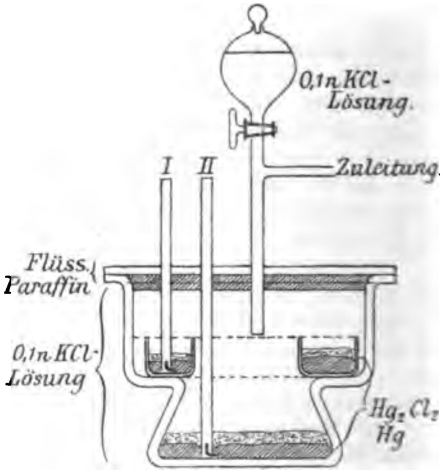


Fig. 35.

Platindraht reichen. Der Fl. werden nur so viel Krystalle des Zink- oder Kadmiumsulfats zugesetzt, als nötig ist, um auch bei höheren Temperaturen Sättigung aufrecht zu erhalten. Ähnlich konstruiert ist die Normalelektrode Fig. 35. Hier befindet sich Quecksilber am Boden u. im Ringeinsatze. Die beiden Glasröhren stellen den Kontakt zur einen oder anderen Quecksilbermasse her, so dafs man sich leicht überzeugen kann, um wie viel das Potential der gebrauchten Elektrode durch Stromentnahme sich geändert hat. Die Verb. mit der zu messenden Elektrode erfolgt

durch den Hahnentrichter, dessen seitliches Rohr man nach jeder Benutzung mit der Chlorkaliumlsg. ausspült, um Verunreinigungen zu beseitigen. (Z. f. Elektrochemie **6.** 457—59. 1/3. Breslau.) BODLÄNDER.

Alberto Chilesotti, *Über das Brechungsvermögen einiger Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Benzolkernen.* Vf. hat das Brechungsvermögen einiger höherer KW-stoffe in Bzl.—Lsg.—Anthracen in Naphtalin—Lsg.— bestimmt, und finden sich die von ihm ermittelten Konstanten in folgender Tabelle wiedergegeben:

Name	F. Grade	D.	$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$			$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$		
			Gef.	Ber.	Diff.	Gef.	Ber.	Diff.
Dibenzyl . .	52	$D^{20,4}_{4}$. 0,89897	103,83	102,60	1,23	59,59	59,96	0,37
Stilben . . .	120	D^{28}_{4}. 0,89188	115,43	102,40	13,03	65,44	59,66	5,78
Tolan	60	$D^{21,8}_{4}$. 0,89080	111,70	99,64	12,06	62,07	58,02	4,05
Anthracen .	213	D^{85}_{4}. 0,96703	109,34	97,40	11,94	61,15	55,80	5,35
Phenanthren.	99	$D^{28,2}_{4}$. 0,89856	110,70	99,80	10,9	61,59	57,58	4,01
Reten . . .	98	$D^{18,2}_{4}$. 0,90068	145,12	130,2	14,92	80,64	75,82	4,82
Fluoren . . .	113—114	$D^{17,9}_{4}$. 0,91648	98,30	92,40	5,90	55,28	53,32	1,96

Vf. bespricht eingehend die erhaltenen Zahlen, weist zunächst darauf hin, daſs von allen untersuchten KW-stoffen nur das Dibenzyl in seinem optischen Verhalten den Regeln von LANDOLT u. BRÜHL entspricht (s. auch EIJKMAN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **12.** 157; C. **93.** II. 900). Besonders auffällig sind die hohen Werte für Stilben und die fast gleichen Zahlen für Tolan und seine beiden Isomeren, das Anthracen und Phenanthren, trotz ihrer so verschiedenen Konstitution. Zum Schluſs legt Vf. noch ausführlich dar, daſs, wie schon NASINI und CARRARA (Gaz. chim. ital. **24.** I. 256; C. **94.** I. 1080) gezeigt haben, die zentrischen Strukturformeln am besten das optische Verhalten der aromatischen Grundkohlenwasserstoffe erklären. (Gaz. chim. ital. **30.** I. 149—69. 1/3. [Juli 1899.] Allgem.-chem. Univ.-Inst. Padua.) ROTH.

W. H. Perkin, *Über das Refraktions- und magnetische Rotationsvermögen einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe und über das Refraktionsvermögen von Mischungen. Eine Vorrichtung zum Ablesen von Spektrometerskalen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 273.) Zwischen den molekularen Refraktionen zeigen sich folgende Beziehungen. Die Zahlen gelten für die Linie H_α.

	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}p$	Differenz für CH_2	Differenz
Benzol	44,087		
Toluol.	52,326	+8,239	
Äthylbenzol.	60,170	+7,844	0,395
Propylbenzol	67,972	+7,802	0,042
Isopropylbenzol	67,877	(iso —0,105)	
Isobutylbenzol	75,639	+7,762	—0,040

	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}p$	Differenz für Stellung	Dispersion $H_\gamma—H_\alpha$
p-Xylol	60,527		3,175
m-Xylol	60,495	0,032	3,134
o-Xylol	60,375	0,120	3,115

Ganz gleich, ob eine, zwei oder drei Substitutionen im Kern stattfinden, ist die Refraktionsänderung für die Änderung der Zus. um CH_2 nahezu die gleiche, und zwar stets viel gröſser, als bei Substitution in der Seitenkette. Dies zeigt folgende Tabelle:

	$\frac{\mu_a - 1}{d} p$	Differenz	Differenz für CH_2
Toluol	52,326	—	8,239
Benzol	44,087		
p-Xylol	60,527	16,440 : 2 =	8,220
Benzol	44,087		
m-Xylol	60,495	16,408 : 2 =	8,204
Benzol	44,087		
o-Xylol	60,375	16,288 : 2 =	8,144
Benzol	44.087		
Mesitylen	68,631	24,544 : 3 =	8,181
Benzol	44,087		
Pseudocumol	68,592	24,505 : 3 =	8,168
Benzol	44,087		

Die für verschiedene KW-stoffe bestimmten Werte für Refraktionsvermögen werden im Original für die Linien K, Li, H_α, Na, H_β, und H_γ angegeben. Die hier angegebenen Zahlen sind die für Na.

	t Grade	$D \frac{t^0}{4^0}$	$\mu \frac{t^0}{4^0}$	$\frac{\mu - 1}{d}$	$\frac{\mu - 1}{d} p$	Dispersion $H_\gamma - H_\alpha$
Benzol	8,5	0,89137	1,50871	0,57071	44,515	2,426
Toluol	8,5	0,87757	1,50349	0,57373	52,784	2,758
Äthylbenzol	8,4	0,87697	1,50206	0,57249	60,684	3,020
Propylbenzol	8,3	0,8719	1,49793	0,57106	68,527	3,278
Isopropylbenzol	7,9	0,8727	1,49778	0,57038	68,445	3,243
Isobutylbenzol	7,9	0,87620	1,49851	0,56894	76,238	3,460
o-Xylol	8,5	0,8899	1,51136	0,57462	60,910	3,115
p-Xylol	14,4	0,86619	1,49911	0,57621	61,078	3,175
m-Xylol	8,4	0,87397	1,50324	0,57581	61,035	3,134
Cymol	7,9	0,86700	1,49664	0,57282	76,758	3,620
Pseudocumol	8,4	0,88567	1,50625[1])	0,57160	68,592	3,478
Mesitylen	7,6	0,87397	1,49985[1])	0,57193	68,631	3,399
Tetraäthylbenzol	19,6	0,88664	1,50845	0,57346	108,957	5,046

[1]) Für die Linie H_α.

Die beobachteten Werte für magnetische Rotation sind:

	t Grade	Spezifische Rotation	Molekulare Rotation	Molekulare Rotation für 15°
Äthylbenzol	16,7	1,9900	13,459	13,467
Propylbenzol	13,3	1,8871	14,485	14,481
Isobutylbenzol	13,7	1,8484	15,777	15,770
o-Xylol	13,6	2,0255	13,456	13,449
Tetraäthylbenzol	14,7	1,6862	19,968	—

Bezüglich der Ablesungsvorrichtung für Spektrometerskalen muſs auf die Zeichnung im Original verwiesen werden. (J. Chem. Soc. London **77**. 267—94. März.)

Posner.

J. M. Eder, *System der Sensitometrie photographischer Platten.* Das vom Vf. zur Prüfung der Empfindlichkeit photographischer Platten mit Rücksicht auf die Wirkung von Sensibilisatoren, Entwicklersubstanzen, Verstärkern, Abschwächern etc. entwickelte System ist auf die Anwendung des SCHEINER'schen Sensitometers mit intermittierender Belichtung begründet. Die zahlreichen Befunde, die zum Teil schon veröffentlicht sind, und aufserdem für die photographische Technik von Wichtigkeit sind, können nicht vollständig mitgeteilt werden. — Bei dem angewandten Sensitometer kommen Intensitätsunterschiede von 2,614—0,013 Sekundenmeterkerzen zur Wirkung. — Über die Grenze der zulässigen Vorbelichtung ist zu erwähnen, dafs Bromsilbergelatineplatten guter mittlerer Empfindlichkeit die Empfindlichkeit 10° Scheiner = 0,143 Sekundenmeterkerzen Schwellenwert, Platten für Momentaufnahmen eine solche von 16—17° Scheiner = 0,03 Sekundenmeterkerzen Schwellenwert und unempfindliche Trockenplatten die entsprechenden Werte, 4° resp. 2,0 Sekundenmeterkerzen besitzen. — Über das Verhältnis zwischen der Schwärzung und dem Gewicht des abgeschiedenen Silbers giebt der Vf. an, dafs Proportionalität besteht. Nach dem Vf. sind Schleier, welche die Schwärzung (Logarithmus der Undurchsichtigkeit) 0,1 aufweisen, geringfügig, solche von der Schwärzung = 0,2 nicht störend. Schleier, welche einer stärkeren Schwärzung entsprechen, beeinträchtigen die Kopierdauer und die Gradation der Negative. Übrigens hängt die Schleierbildung von der Natur des Entwicklers ab. — Die aus den Scheinergraden u. den dazu gehörigen Schwärzungen konstruierten Schwärzungskurven geben ein Bild von der Gradation der Platte. Als Verstärkungsmittel erweist sich nach Bleichen mit Quecksilberbromid der Amidolentwickler besonders wirksam, hingegen erweist sich Kaliumferricyanid als Abschwächer insofern besonders brauchbar, als es an den schwärzesten Stellen verhältnismäfsig mehr Silber auflöst als an den helleren, wodurch eine gröfsere Weichheit zustandekommt. Die Empfindlichkeits- und Schwärzungskurven von sensibilisierten Bromsilbergelatineplatten mit Rücksicht auf die Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichts lassen eine verschiedene Lage und Breite des zweiten Maximums für die einzelnen Sensibilisatoren erkennen. (Sitzungsber. der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften Wien. **108.** 1—92. Sep.) BÖTTGER.

Ch. Fabry u. **A. Perot**, *Über die Konstitution der gelben Strahlen des Natriums.* MICHELSON hat Beobachtungen veröffentlicht, aus denen hervorzugehen scheint, dafs jeder der beiden Strahlen D_1 u. D_2 des Natriums doppelt ist. Die Vff. haben das Phänomen genau untersucht, wobei sie nach einer von MASCART angegebenen Methode unter Anwendung von zwei Nikols und einer dazwischen befindlichen parallel zur Axe geschnittenen Quarzplatte die beiden Linien voneinander trennten. Es ergab sich, dafs jeder der beiden Strahlen doppelt erschien. Der dunkle Zwischenraum innerhalb jedes der beiden Strahlen nahm aber mit der Temperatur des Natriumdampfes zu. Das Spektrum wurde erzeugt, indem im Vakuum Funken zwischen einer Elektrode aus Silber u. einer solchen aus einer Natriumsilberlegierung übersprangen. Die Abhängigkeit der Breite und Lage des dunklen Streifens von den äufseren Bedingungen läfst mit Sicherheit darauf schließen, dafs die scheinbare Verdoppelung nur von einer Umkehrung der Spektrums herrührt, indem Natriumdampf von niedrigerer Temperatur, der den heifsesten Teil des Natriumdampfes umgiebt, einen Teil der Strahlen absorbiert. Man mufs solche scheinbare Doppellinien mit variablen Wellenlängen von den wirklichen Doppellinien mit unveränderlichen Wellenlängen unterscheiden. (C. r. d. l'Acad des sciences **130.** 653—55.) BODL.

Daniel Berthelot, *Über das Minimalvolum der Flüssigkeiten.* Nach der Theorie von VAN DER WAALS müfste man das nämliche Kovolum erreichen, wenn man die Temperatur einer Fl. bis auf den absoluten Nullpunkt erniedrigt oder den Druck, unter dem sie steht, unendlich grofs macht. Dieses Kovolum müfste $^1/_3$

des kritischen Volums sein. Man erreicht aber in einzelnen Fällen experimentell Volume, die kleiner sind als 1/8 des kritischen Volums. Um das wirkliche Kovolum einer Fl. zu bestimmen, macht der Vf. von dem Gesetz des geraden Durchmessers Gebrauch. Wenn man die Molekularvolume eines Stoffes als Fl. und als gesättigten Dampf in ihrer Abhängigkeit von der absoluten Temperatur graphisch aufträgt und die beiden zu jeder Temperatur gehörigen Volume durch eine Gerade verbindet, so liegen die Mittelpunkte der den einzelnen Temperaturen entsprechenden geraden Linien auf einer Geraden, die bei der kritischen Temperatur das kritische Molekularvolum trifft. Verlängert man diese Linie rückwärts bis zum absoluten Nullpunkt, so kann man leicht das Molekularvolum des Stoffes im flüssigen Zustande beim absoluten Nullpunkt ablesen, da die Dichte des Dampfes gleich Null ist. Nach dieser Methode wurden die folgenden Molekularvolume beim absoluten Nullpukt berechnet:

N_2	O_2	Cl_2	Br_2	CO_2	SO_2	C_2H_4	CCl_4
25,0	20,8	34,1	38,9	25,5	30,0	34,3	72,2

$SnCl_4$	Äther	C_6H_6	C_6H_5	C_6H_5Cl	C_6H_5Br
87,8	71,7	66,3	70,6	78,5	82,2

C_6H_5J	Pentan	Isopentan	Hexan	Heptan
89,2	80,5	81,3	93,5	106,1.

Die Abweichungen vom Gesetz der korrespondierenden Zustände verschwinden, wenn man die Flüssigkeitsvolume nicht vom Nullpunkt an rechnet, sondern von den wie oben bestimmten Kovolumen, und wenn man für jeden Körper einen besonderen Nullpunkt der Temperatur annimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 713—16. [12/3.*].) Bodländer.

Organische Chemie.

L. Vanzetti, *Versuche um optische Antipoden unter den Derivaten des vierwertigen Schwefels zu erhalten. Zwei neue Thetinderivate.* Vf. bespricht zunächst die Arbeiten anderer Autoren, wie besonders die neueren von Brjuchonenko (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3176; C. **99**. I. 338) und von O. Aschan (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 993; C. **99**. I. 1108) über das vierwertige Schwefelatom u. die Identität seiner Affinitäten. Statt der von diesen Autoren benutzten Sulfine verwandte Vf. zu seinen Verss. *Thetinderivate* vom Typus RRS·(OH)(CH_2·COOH), die sich leicht in Form ihrer Bromderivate RRS·Br·(CH_2·COOH) durch Einw. von Monobromessigsäure auf Thioäther gewinnen lassen. Zu den unten beschriebenen Spaltungsverss. wählte Vf. das bereits von Carrara dargestellte Methyläthylthetin, sowie die bisher unbekannten Verbb., das Methyläthyl-α-propionyl- und Methyläthyl-β-propionylthetin. Diese drei Körper enthalten den Schwefel an vier verschiedene Gruppen gebunden, während das Methyläthyl-α-propionylthetin zudem noch einen asymmetrischen C besitzt.

Experimenteller Teil. *Methyläthyl-α-propionylthetin* scheidet sich in Form seines *Bromids*, (CH_3)(C_2H_5)S(Br)(CH·CH_3·COOH), durchscheinende, zerfließliche Tafeln, beim mehrtägigem Stehen einer Lsg. von α-Brompropionsäure in Methyläthylsulfid ab. Von dem durch Umsetzung mit AgCl aus dem Bromid gewonnenen *Chlorid* beschreibt Vf. das Platinsalz, ($C_6H_{13}SO_2Cl$)$_2$$PtCl_4$, trikline (Billows) Krystalle, F. 132—133° unter Zers. — *Methyläthyl-β-propionylthetin. Bromderivat*, (CH_3)(C_2H_5)S(Br)(CH_2·CH_2·COOH). B. Beim 12-stündigen Erhitzen äquimolekularer Mengen von β-Brompropionsäure und Methyläthylsulfid am Rückflußkühler. Platindoppelsalz des *Chlorids*, ($C_6H_{13}SO_2Cl$)$_2$$PtCl_4$, F. 164° unter Zers. — Verss., diese

Thetinderivate durch Mikroorganismen, wie Penicillium glaucum, Mucor mucedo, Beggiatoa (Leptotricheen von ZOPF) zu spalten, verliefen ergebnislos, doch gedenkt Vf. seine Spaltungsverss. mit anderen Körpern, die Schwefel an vier verschiedene Gruppen gebunden enthalten, und nach anderen Spaltungsmethoden fortzusetzen. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 175—86. 1/3. [Oktober 1899.] Allgem. chem. Univ.-Inst. Padua.) ROTH.

F. Cojazzi, *Über die Energie einiger Oxysulfonsäuren.* Zur Unters. hat Vf. die *Oxymethyl-*, *Oxyäthyl-* und *Oxyisoamylsulfonsäuren* benutzt, die sämtlich sehr stark dissociieren. Vf. hat von diesen SS., sowie von ihren Natriumsalzen die elektrische Leitfähigkeit, die Konstanten ihrer Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt u. zum Vergleich noch die ihnen isomeren Alkylschwefelsäuren herangezogen. Es ergab sich, dafs die Oxysulfonsäuren etwas weniger energisch sind, als ihre Isomeren, doch waren die beobachteten Differenzen so gering, dafs sie auch, bei der starken Dissociation der SS., innerhalb der Fehlergrenzen liegen können. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 187—88. 1/3. [Oktober 1899.] Allgem. chem. Univ.-Inst. Padua.) ROTH.

Hans Hofer, *Elektrosynthese von Diketonen und Ketonen.* Während die Alkalisalze der Acetessigsäure u. ihrer Alkylderivate wegen zu grofser Zersetzlichkeit nicht verwendbar waren, liefsen sich brenztraubensaures und lävulinsaures Na sowohl für sich als auch im Gemisch mit fettsauren Salzen zu elektrosynthetischen Verss. benutzen. Die Salze wurden, in W. gel., im positiven Polraum des vom Vf. angegebenen App. der Elektrolyse unterworfen, während sich im negativen Polraum eine K_2CO_3-Lsg. befand, durch welche beständig CO_2 geleitet wurde. — Die von **Otto Uhl** durchgeführten Synthesen ergaben Folgendes: Die verwendete *Brenztraubensäure*, $CH_3\cdot CO\cdot COOH$, wurde behufs Befreiung von W. und SO_2 im Vakuum destilliert (Kp_{12}. 61°) und dann in das schön krystallisierte K-Salz verwandelt. Als 60 g desselben, in 40 ccm W. gelöst, 10 Stdn. mit einem Strom von 1,5 Amp. und 17 Volt behandelt wurden, entwich ein im wesentlichen aus CO_2 bestehendes Gas, und bildeten sich geringe Mengen *Diacetyl*, $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$, während *Essigsäure*, $CH_3\cdot COOH$, das Hauptprod. der Rk. war. — Ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. brenztraubensaurem K mit 3 Mol.-Gew. K-Acetat entwickelte ein aus 68,4—78% CO_2, 0,2—0,4% O und 21,8—31,4% KW-stoffen (vorwiegend Äthan) bestehendes Gas; es bildete sich *Aceton*, $(CH_3)_2CO$, neben kleinen Quantitäten Diacetyl und Essigsäuremethylester. — Aus brenztraubensaurem und buttersaurem K entstand *Methylpropylketon*, $CH_3\cdot CO\cdot C_3H_7$, neben etwas Diacetylbuttersäureester und gröfseren Mengen *Hexan*, C_6H_{14}, u. *Dekan*, $C_{10}H_{22}$, welch' letzteres aus der Capronsäure stammte, mit welcher die verwendete Buttersäure verunreinigt war. — Bei der Elektrolyse des *lävulinsauren Kaliums*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOK$, enthielt das entweichende Gas 10—11% CO, weil die Methylengruppen des Restes $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot$ teilweise oxydiert wurden. Im Laufe der Rk. schieden sich bedeutende Mengen eines gelblichen Öles ab, es trat Akroleïngeruch auf, während der Elektrolyt stark sauer wurde (B. von Essigsäure) und zeitweise neutralisiert werden mufste. Das gereinigte Öl erstarrte und erwies sich als *2,7-Oktandion*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$; glänzende Blättchen aus PAe., F. 43—44° (vgl. MARSHALL, PERKIN, J. Chem. Soc. London **56**. 224; C. **90**. I. 99). — Semicarbazon. Weifses, fast unl. Pulver; F. 223°. — Aus einem Gemenge von lävulinsaurem und essigsaurem K entstand, neben 2,7-Oktandion, Methylpropylketon; brenztraubensaures + lävulinsaures K gaben eine relativ geringe Ölmenge, aus welcher *Acetonylaceton*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, herausfraktioniert werden konnte, während 2,7-Oktandion zurückblieb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 650—57. 12/3. [26/2.] Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule. München.) STELZNER.

J. Frank Bottomley u. **W. H. Perkin jun.**, *Über die Kondensation von Formaldehyd mit Malonsäureester und die Synthese der Pentamethylen-1,2,4-tricarbonsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 536). *Pentanhexacarbonsäureäthylester.* Ein Gemisch von 96 g Malonsäureester und 30 g einer 40%ig. Formaldehydlösung wird mit Eis gekühlt und mit 1,5 g Diäthylamin versetzt. Am nächsten Tage wird 7 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt u. durch Stehenlassen oder in einer Kältemischung zum Krystallisieren gebracht. Das abgezogene Öl wird bei 15 mm Druck fraktioniert. Die Fraktion vom Kp_{15}. 210—260° liefert Krystalle des Esters. Lange Nadeln aus 70%ig. A., sll. in A., Ä., Bzl. und Eg., F. 53—55°, Kp_{15}. 254—256°. *Pentantricarbonsäure*, krystallisiert aus einem Gemisch von Aceton u. Chlf., F. 113 bis 114,5°. — Silbersalz, $C_8H_9O_6Ag_3$. Weifser, amorpher Nd. *Pentamethylenhexacarbonsäureester.* 1,83 g Natrium werden in möglichst wenig absol. A. gel., heifs mit dem doppelten Vol. Ä. versetzt, mit Eis gekühlt, zu einer Lsg. von 20 g Pentanhexacarbonsäureester in Ä. gegeben und unter Kühlung bis zur Gelbfärbung mit Brom versetzt. Dann wird fraktioniert, die Fraktion vom Kp_{18}. 190—215° mit überschüssigem Baryt verseift und das unl. Bariumsalz mit Schwefelsäure zersetzt. Farblose Krystalle aus Eg., F. 210—212°. *Pentamethylentricarbonsäuremethylester.* Das Rohprod. der vorstehenden Rk. wird mit methylalkoh. Kalilauge verseift, abgedampft, salzsauer gemacht und der Verdampfungsrückstand mit Ä. extrahiert. Das so erhaltene Prod. wird mit Methylalkohol und Schwefelsäure esterifiziert. Öl, Kp_{17}. 164 bis 166°. Verseift man den Ester mit methylalkoh. Kalilauge, so entsteht ein Gemisch von *Cis-* und *Trans-Pentamethylentricarbonsäure.* Durch Krystallisation aus konz. Salzsäure erhält man daraus Trans-S. Calciumsalz, l. in k. W. Die Cis-S. wird aus dem Rohprod. durch Überführung in die Anhydroverb. (Dest. mit Essigsäureanhydrid bei 15 mm Druck) isoliert. Calciumsalz, unl. in k. W. (J. Chem. Soc. London 77. 294—309. März. Manchester. Owens College.) POSNER.

Arthur Rosenheim und **Herrmann Itzig**, *Über einige komplexe Salze der Weinsäure und Äpfelsäure und ihr spezifisches Drehungsvermögen.* (II. Mitteilung.) Im Anschlufs an eine Arbeit von ROSENHEIM (Z. anorg. Ch. **4**. 352) und die von ROSENHEIM und ITZIG über komplexe Salze der Wein- u. Äpfelsäure (S. 170) haben Vff. die komplexen Salze der *Weinsäure* mit *Wolfram-* und *Molybdänsäure* untersucht; die starke Drehung der gemischten Lsgg. hat schon GERNEZ (C. r. d. l'Acad. des sciences **104**. **105**. **106**. **108**) beobachtet, einige feste Salze stellten J. HENDERSON u. J. BARR (J. Chem. Soc. London **69**. 1451) dar. I. *Wolframweinsaure Salze*, $R^IO \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot WO_2 \cdot OR^I$, Darst. durch Sättigen neutraler weinsaurer Alkalisalze in sd. wss. Lsg. mit gefällter Wolframsäure, Eindunsten der Lsgg. und Abschleudern und Abpressen der wachsartigen, weifsen Krusten. Nicht krystallinisch. Sie geben mit Erdalkali-, Blei-, Silber- und Quecksilbersalzen amorphe Ndd., mit Magnesium-, Kadmium- und Kupfersalzen nicht. Die spezifische Drehung ist auf die in den Salzen enthaltene Weinsäure berechnet:

$$K_2(WO_3)C_4H_4O_6 + 5H_2O; \quad [\alpha]_D^{11}. = +340{,}2° \ (c = 6{,}4128).$$
$$Na_2(WO_3)C_4H_4O_6 + 2H_2O; \quad [\alpha]_D^{17}. = +273{,}7° \ (c = 5{,}0786).$$
$$(NH_4)_2(WO_3)C_4H_4O_6 + H_2O; \quad [\alpha]_D^{12}. = +296{,}6° \ (c = 4{,}5444).$$

Bei der Verdünnung der Lsg. nimmt $[\alpha]_D$ sehr stark ab, weil die Salze in Bitartrat und Biwolframat hydrolysiert werden. Der Zusatz von Metawolframat ändert die Drehung der Weinsäure nicht, dagegen nimmt sie durch Parawolframat sogar stärker zu, als durch normales Wolframat: $[\alpha]_D^{14}$. von $C_4H_6O_6 + {}^1/_5Na_{10}W_{12}O_{41} + 28H_2O$ ist +364,5° (c der Weinsäure 0,75); das Maximum wird erhalten, wenn auf ein Weinsäureion zwei Natriumionen kommen.

II. *Molybdänweinsaure Salze*, $R^IO \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot MoO_2 \cdot OR^I$. Darst. Nicht aus neutralen Tartraten durch Molybdänsäure, da in der Hitze Reduktion ein-

tritt, und in der Kälte keine Verbb. von konstanter Zus. entstehen. Dagegen lösen sich 1 Mol. Bimolybdat. $R_2^IMo_2O_7$, u. 2 Mol. Bitartrat gegenseitig sehr leicht; beim Einengen scheiden sich amorphe, weiße Salze aus. $K_2(MoO_3)C_4H_4O_6 + 4H_2O$; $[\alpha]_D^{15}$. = +550,7° (c = 4,851). $Na_2(WoO_3)C_4H_4O_6 + 5H_2O$; $[\alpha]_D^{17}$. = +543,6° (c = 10,286). Auch hier nimmt $[\alpha]_D$ mit der Verdünnung stark ab; mit der Temperatur nimmt es stark zu. GERNEZ hat zum Teil für das Maximum der Drehung andere Molekularverhältnisse gefunden. Vff. haben nachgewiesen, daß die Differenzen auf Rechen- oder Schreibfehlern beruhen. $Li_2(MoO_3)C_4H_4O_6 + 5H_2O$; $[\alpha]_D^{15}$. = +475° (c = 1,1571). $Mg(MoO_3)C_4H_4O_6 + 5H_2O$; $[\alpha]_D^{15}$. = +603° (c = 3,9112). Die Messungen an Gemischen von Weinsäure mit Lsgg. von Lithium- u. Magnesiummolybdat, sowie Ammoniumparamolybdat stimmen mit denen von GERNEZ bei richtiger Berechnung überein. — Lsgg. von Natriumbimolybdat, -paramolybdat u. -tetramolybdat erhöhen ebenfalls das Drehungsvermögen der Weinsäure sehr stark, und zwar liegen die Maxima bei:

$1C_4H_6O_6 : 1Na_2Mo_2O_7$; $[\alpha]_D$ = +719,5°.
$1C_4H_6O_6 : {}^1/_3Na_6Mo_7O_{24}$; $[\alpha]_D$ = +758°.
$1C_4H_6O_6 : 1Na_2Mo_4O_{13}$; $[\alpha]_D$ = +691,6°.

(immer berechnet auf Weinsäure); also fällt auch hier das Maximum mit dem Verhältnis ein Weinsäureion zu zwei Alkaliionen zusammen. Die Salze von HENDERSON u. BARR, $MoO_3 : (R^IC_4H_4O_6)_2$, haben Vff. nicht fest bekommen, nehmen sie aber in dem Gemisch der Lsgg. von Bitartraten mit Molybdänsäure an; $[\alpha]_D^{18}$. einer mit Molybdänsäure gesättigten Lsg. von $C_4H_5O_6Na$ ist +252,3° (c der Weinsäure = 6,0582) nimmt mit der Verdünnung nicht stark ab; wird also kaum hydrolysiert. — Gelbes Molybdänsäurehydrat erhöht die Drehung der *Weinsäure* selber sehr stark; $[\alpha]_D^{17}$. = +506°; Maximum beim Verhältnis $C_4H_6O_6 : 3H_2MoO_4$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 707—18. 12/3. [1/3.] Berlin-N. Wissenschaftlich-chem. Lab.) RASSOW.

Emil Votoček, *Über die Rhodeose, ein neuer Zucker aus der Reihe der Methylpentosen.* Vf. erhielt aus Convolvulin neben einem Mol. Glucose zwei Mol. der neuen Methylpentose. Da die Rhodeose nicht vergärt, so kann sie durch Vergärung der Glucose aus dem Gemisch leicht isoliert werden. Sie krystallisiert, aus dem Methylphenylhydrazon frei gemacht, in Nadeln; ll. in W.; $[\alpha]_D$ = etwa +36°. Das Phenylosazon besteht aus gelben Nadeln, F. 170°; ll. in k. und h. Aceton. Das Diphenylhydrazon, $C_{18}N_2H_{22}O_4$, krystallisiert aus sd. A. in weißen Nadeln, F. 199°. Der Vers., eine dem Chinovit entsprechende Äthylverb. der Methylpentose darzustellen, lieferte nur geringe Ausbeuten; $[\alpha]_D$ = etwa +30°, während beim Chinovit $[\alpha]_D$ = +78,1°. Den Namen „Rhodeose" hat Vf. hergeleitet von „Rhodeosetin", der älteren Bezeichnung für Convolvulin. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **24**. 248—57. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.) HAEFCKE.

Suleiman Bey, *Zur physiologischen Chemie der Pentosen und Methylpentosen.* Vf. giebt eine kurze Charakteristik der Verbb. der Xylose und Arabinose mit den alkal. Erden. Aus alkoh. Lsgg. von Xylose fällt bei geeigneter Konzentration durch eine h. gesättigte Lsg. von $Ba(OH)_2$ eine amorphe weiße Verb., für deren Darst. sich das Auflösen von krystallis. $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ in der Zuckerlsg. bei Zimmertemperatur empfiehlt; darauf wird filtriert und das Filtrat in das $1^1/_2$-fache bis doppelte Vol. 96%ig. A. von 0° langsam eingetragen. Die mit diesem Nd. angestellten Analysen gaben Werte, welche sich einer Verb. von der Zus. $(C_5H_{10}O_5)_2BaO$ nähern. Verss., eine bariumreichere oder -ärmere Xyloseverb. zu erhalten durch Änderung der Mengenverhältnisse von Xylose, $Ba(OH)_2$ und A., führten zu keinem Resultate. Es verhält sich demnach hierin die Xylose anders, als die Bariumverbb. der Glykose, Fruktose, Saccharose und des Milchzuckers. Durch diese Verb., welche Vf. *Bariumdixylosat*

nennt, läßt sich die Xylose sowohl aus wss. Lsgg. abscheiden, als auch die Menge derselben mit hinreichender Genauigkeit feststellen. — Auf gleiche Weise wie die Bariumverb., wurde das *Strontiumdixylosat* gewonnen. Das getrocknete Präparat färbt sich beim Aufbewahren rötlichgelb, während die Bariumverb. kanariengelb wird. — Das Calciumdixylosat ist durch A. in verd. Lsgg. (bis 30%) nicht fällbar. Beide Pentosen, Arabinose und Xylose, verhalten sich in diesem Falle wie die Glykose u. Saccharose. — Das *Bariumdiarabinosat u. Strontiumdiarabinosat* wurden nach dem gleichen Verf. dargestellt; beide Verbb. sind aber leicht zersetzlich.

Die Bariumpentosate werden durch CO_2 vollständig zerlegt, wogegen die entsprechenden Saccharate bis auf 3—5% unzers. bleiben. Die so freigemachte Arabinose und Xylose zeichneten sich durch große Reinheit und Schönheit der Krystalle aus. Eine weitere Frage war, ob es möglich ist, die Pentosen im Harn durch Überführung in Bariumdipentosate auszuscheiden u. womöglich zu bestimmen. Die Abscheidung und Identifizierung derselben gelingt zwar, dagegen eignet sich das Verf. nicht zur quant. Bestimmung der Pentosen, wenn man den Harn uneingedampft verwendet. Engt man jedoch den letzteren so weit ein, daß sein Pentosengehalt 2—3% beträgt, so erhält man Bariumdipentosat bei der Fällung durch das doppelte Vol. A. über 92% der Theorie. Immerhin ist die Bedeutung der Bariumverbb. für die quant. Bestimmung nur eine geringe. Ferner wurde festgestellt, daß die Bariumdipentosate von Bariumglykosaten, welche verschiedene Zus. haben, bei der Alkoholfällung mitgerissen werden, während es sonst nicht möglich ist, aus einem Harn, der 0,75% Xylose enthält, den Zucker durch das Bariumverf. zu isolieren. Es ist dies auch in sofern wichtig, als große Mengen Glykose die Orcin- u. Phloroglucinrk. der Pentosen verdecken, der Nachweis der letzteren durch diese Rkk. aber nach Abscheidung durch $Ba(HO)_2$ u. Vergärung leicht ist. Bezüglich der Feststellung des Endpunktes der Vergärung mittels Phenylhydrazin ist hervorzuheben, daß Gemenge von Pentosazon u. Glykosazon häufig FF. zeigen, die höher liegen, als der des Glykosazons.

Rhamnose giebt unter keinen Verhältnissen eine durch A. fällbare Ba-Verb. Infolge dieses Verhaltens ist eine Trennung der Pentosen von der Methylpentose durchzuführen. Unmöglich ist es, mit der Orcin- oder Phloroglucinrk. Rhamnose in Ggw. von auch verhältnismäßig wenig Xylose nachzuweisen. Handelt es sich um eine Bestimmung von Xylose neben Rhamnose, so ermittelt man den Reduktionswert beider Zuckerarten, fällt die Pentose mit $Ba(HO)_2$ und bestimmt im Filtrat nach Fällung des Bariums und Entfernung des A. die nur durch Rhamnose bedingte Reduktion. Der so erhaltene Wert ist um 1—2% zu Gunsten der Rhamnose zu hoch. Bei der Trennung von Arabinose und Rhamnose sind die Ausbeuten an Bariumdiarabinosat wegen der größeren Löslichkeit des letzteren in A. geringer. (Z. klin. Med. **39**. 305—12. I. Med. Univ.-Klinik Berlin.) PROSKAUER.

Ernst Menne, *Über Pseudoharnstoffe.* Die B. der Pseudoharnstoffe, deren einfachsten Vertreter, den Äthylen-ψ-harnstoff (I.), GABRIEL bereits vor längerer Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1139; C. **89**. I. 838) dargestellt hat, erfolgt im allgemeinen nicht so glatt, wie diejenige der analogen Pseudothioharnstoffe (GABRIEL, l. c.; HIRSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 964; C. **90**. I. 858; PRAGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2991; C. **90**. I. 35; AVENARIUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 260; C. **91**. I. 497), doch gelang es hier fast immer, die als Zwischenprodd. auftretenden halogenierten Harnstoffe zu isolieren. — Freies *Bromäthylamin*, $Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, vereinigt sich in Bzl.-Lsg. mit *Phenylcyanat*, $CO:N \cdot C_6H_5$, zum *β-Bromäthylphenylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ (Krystalle aus A., F. 106—107°), welcher sich durch Kochen mit W. in das Bromhydrat des *Phenyläthylen-ψ-harnstoffs* (II.) umlagert. Der freie ψ-Harnstoff (Krystalle aus A., F. 118—119°) erwies sich als identisch mit dem von GABRIEL (l. c.) aus Phenylvinylharnstoff gewonnenen Prod.;

das Pikrat, $C_9H_{10}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, schm., rasch erhitzt, bei 175° unter Bräunung. — Vereinigt man in Bzl. freies Bromäthylamin mit Phenylsenföl, so scheidet sich ein rotbraunes, schweres Öl aus, das nach dem Abgiefsen der Bzl.-Lsg. erstarrt, sich aber bald durch Wasseranziehung wieder verflüssigt. Aus dem hier vorliegenden HBr-Salz schied KOH den *Phenyläthylen-ψ-thioharnstoff* (III.) ab. Nadeln aus verd.

I. $\begin{matrix} CH_2\text{—}O \\ | \\ CH_2\text{—}NH \end{matrix}\!\!>C:NH$ II. $\begin{matrix} CH_2\text{—}O \\ | \\ CH_2\text{—}N \end{matrix}\!\!>C \cdot NH \cdot C_6H_5$ III. $\begin{matrix} CH_2\text{—}S \\ | \\ CH_2\text{—}N \end{matrix}\!\!>C \cdot NH \cdot C_6H_5$

A., F. 159—160°; ll. in Ä, A., Essigester, h. Bzl.; in viel W. mit stark alkal. Rk. l. — Pikrat, $C_9H_{10}N_2S \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln; F. 198—202°. — Aurat, $C_9H_{10}N_2S \cdot HAuCl_4$. Gelbes Pulver; F. 140—142°. — Platinat, $(C_9H_{10}N_2S \cdot HCl)_2PtCl_4$, F. 199 bis 202°. — Mit Jodmethyl vereinigte sich die Base leicht zu einem *Methylphenyläthylen-ψ-thioharnstoffjodhydrat*, $C_{10}H_{12}N_2S \cdot HJ$ (Krystalle aus A., F. 165°). — Aus der Bzl.-Mutterlauge, aus welcher sich der ψ-Thiobarnstoff abgeschieden hatte, liefs sich eine *Verbindung des Phenyläthyl-ψ-thioharnstoffs mit Phenylsenföl*, wahrscheinlich der Konstitution VI., isolieren, welche der von GABRIEL (l. c.) bereits beschriebenen Kombination des Methyläthylen-ψ-thioharnstoffs mit Methylsenföl entspricht; glänzende Nadeln aus Amylalkohol, F. 113°; giebt beim Kochen mit alkoh. KOH Phenyläthylen-ψ-thioharnstoff.

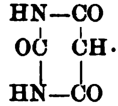
Propylen-ψ-harnstoffe werden durch Umlagerung substituierter Allylharnstoffe erhalten, welch' letztere bei der Vereinigung von Allylcyanat mit (aromatischen) Aminen in Bzl. entstehen. Die Allylharnstoffe wurden dann mit rauchender Salzsäure (2 ccm auf 1 g) mehrere Stunden im Rohr auf 100° erhitzt; das Rk.-Produkt schied auf Wasserzusatz die β-Chlorpropylharnstoffe, $X \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$, ab, während bei der Übersättigung der geklärten Fl. mit KOH die Propyl-ψ-harnstoffe (V.) als meist erstarrende Öle ausfielen. — Das *Allylcyanat*, $C_3H_5 \cdot N:CO$,

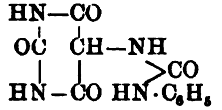
IV. $\begin{matrix} CH_2\text{—}S \\ | \\ CH_2\text{—}N \end{matrix}\!\!>C \cdot N(C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ V. $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH\text{—}O \\ | \\ CH_2\text{—}N \end{matrix}\!\!>C \cdot NH \cdot X$

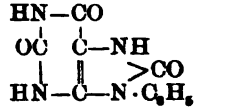
wurde nach HOFMANN und CAHOURS (LIEBIG's Ann. **192**. 297) aus wasserfreiem Silbercyanat und Allyljodid bereitet; stark lichtbrechende Fl., deren Dämpfe die Augen heftig angreifen. — *N-Phenylpropylen-ψ-harnstoff*, $C_{10}H_{12}ON_2$. Krystalle aus Essigester, F. 132°; ll. in Ä., A., $CHCl_3$, Bzl. — Pikrat, $C_{10}H_{12}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver, F. 166—168°. — Aurat, $C_{10}H_{12}ON_2 \cdot HAuCl_4$. Rhombische Blättchen, F. 168°. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{12}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rötlich gelbes Pulver, das sich beim Erhitzen zers. — *Allylphenylharnstoff*, $C_3H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Allylcyanat und Anilin; derbe Nadeln aus Bzl., F. 115,5°. — *β-Chlorpropylphenylharnstoff*, $C_{10}H_{13} \cdot ON_2Cl$. Gelbliche Krystalle aus A., F. 121°. — *Allylmethylphenylharnstoff*, $C_3H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, aus Allylcyanat und Methylanilin; Öl, das durch Umlagern mit Salzsäure direkt in den ebenfalls öligen *Methylphenylpropyl-ψ-harnstoff* übergeht, dessen Pikrat, $C_{11}H_{14}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, bei 156—157° schm. — *o-Tolylallylharnstoff*, $C_3H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle aus W. oder A., F. 152°. — *β-Chlorpropyl-o-tolylharnstoff*, $C_{11}H_{15}ON_2Cl$. Nadeln aus A., F. 95—97°. — *o-Tolylpropylen-ψ-harnstoff*, $C_{11}H_{14}ON_2$. Prismen aus Lg., F. 80°. — Pikrat, $C_{11}H_{14}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln, F. 168—170°. — Das Aurat, $C_{11}H_{14}ON_2 \cdot HAuCl_4$, schm. bei 140—142°. — *m-Tolylallylharnstoff*, $C_{11}H_{14}ON_2$. Nadeln aus A., F. 115°. — *m-Tolylpropylen-ψ-harnstoff*, $C_{11}H_{14}ON_2$, F. 86—87°. — Pikrat, $C_{11}H_{14}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Amorphes Pulver. — Aurat, $C_{11}H_{14}ON_2 \cdot HAuCl_4$. Gelbe Tafeln, F. 115°. — Das orangerote Platinat, $(C_{11}H_{14}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, schm. bei 157° unter Zers. — *p-Tolylallylharnstoff*, $C_{11}H_{14}ON_2$. Nadeln, F. 139°. — *β-Chlorpropyl-p-tolylharnstoff*, $C_{11}H_{15}ON_2Cl$. Glän-

zende Blättchen aus A., F. 138°. — *p-Tolylpropylen-ψ-harnstoff*, $C_{11}H_{14}ON_2$. Glänzende Blättchen aus A., F. 118°. — Pikrat, $C_{11}H_{14}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln, F. 184°. — Aurat, $C_{11}H_{14}ON_2 \cdot HAuCl_4$, F. 167—168°. — Das Platinat, $(C_{11}H_{14}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, schm., rasch erhitzt, gegen 185°. — *α-m-Xylylallylharnstoff*, $C_3H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Krystalle aus A., F. 165°. — *β-Chlorpropyl-α-m-xylylharnstoff*, $C_{12}H_{17}ON_2Cl$. Gelbliche, verfilzte Nadeln aus A. — *α-m-Xylylpropylen-ψ-harnstoff*, $C_{12}H_{16}ON_2$. Krystalle aus Lg., F. 86—88°. — Pikrat, $C_{12}H_{16}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 172 bis 174°. — Das Aurat, $C_{12}H_{16}ON_2 \cdot HAuCl_4$, zers. sich beim Erhitzen. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{16}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Zers. sich oberhalb 160°, ohne zu schm. — *o-Anisylallylharnstoff*, $C_3H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, aus Allylcyanat u. o-Anisidin; Krystalle aus A., F. 112°. — *β-Chlorpropyl-o-anisylharnstoff*, $C_{11}H_{15}O_2N_2Cl$. Nadeln aus A., F. 103°. — *o-Anisylpropylen-ps-harnstoff*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$, gelbliche Krystalle aus Lg., F. 87—88°. — Aurat, $C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot HAuCl_4$, F. 129°. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, F. 160—161°. — *m-Phenetylallylharnstoff*, $C_3H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, aus Allylcyanat und m-Phenetidin, F. 154°. — *β-Chlorpropyl-m-phenetylharnstoff*, $C_{12}H_{17}O_2N_2Cl$. Krystalle aus Lg., F. 116°. — *m-Phenetylpropylen-ψ-harnstoff*, $C_{12}H_{16}O_2N_2$. Krystalle aus Lg., F. 112—113°. — Pikrat, $C_{12}H_{16}O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 166—168°. — Au-Salz, $C_{12}H_{16}O_2N_2 \cdot HAuCl_4$, F. 150°. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Schm. bei 180° unter Schwärzung u. Aufschäumen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 657—65. 12/3. [23/2.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Emil Fischer, *Über aromatische Derivate der Harnsäure*. Unter ähnlichen Bedingungen, wie sie von PAAL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 974; C. **94**. I. 998) bei einigen Amidosäuren innegehalten wurden, läfst sich auch das *Uramil* (I.) mit Phenylcyanat vereinigen. Zur Darst. der *9-Phenylpseudoharnsäure* (II.) schüttelt man 10 g gepulvertes Uramil mit 140 ccm Normalkali bei 0°, bis nahezu völlige Lsg. eingetreten ist, dann trägt man unter ständigem Schütteln u. Kühlen 5 g Phenylcyanat in etwa 20 Portionen ein. Es scheidet sich ein dicker Brei von saurem 9-phenylpseudoharnsaurem Kalium ab, das in W. mit Tierkohle gekocht und durch SS. zerlegt wird. Die 9-Phenylpseudoharnsäure krystallisiert aus etwa 350 Tln. h. W. in rosetten- oder schneeballähnlichen Aggregaten mkr. Spiefse, beim Eindampfen oder Impfen der Fl. mit Krystallen dagegen in feinen Nädelchen. Die S. enthält bei 120° noch $^1/_2$ Mol. H_2O und verkohlt bei höherer Temperatur; fast unl. in A., Ä.; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg.; giebt die Murexidreaktion. Aus den alkal. Lsgg. fällt CO_2 die sauren Salze. — K-Salz. Zu drusenförmigen Aggregaten verwachsene Nädelchen oder Prismen; zwl. in k. W. — Na-Salz. In W. etwas leichter l., prismenähnliche Täfelchen. — NH_4-Salz. Biegsame, in k. W. wl. Nädelchen. — Durch einstündiges Kochen mit der 200-fachen Menge 20%ig. Salzsäure wird die Pseudosäure zur *9-Phenylharnsäure* (III.) anhydrisiert; silberglänzende Blättchen (u. Mkr.

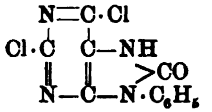
I. 

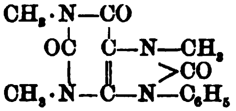
II. 

III. 

sehr dünne, rechteckige Platten) aus W., welche 2 Mol. H_2O enthalten, die sie langsam im Vakuum, rasch bei 130° abgeben; äufserst feine Kryställchen aus A.; Gallerte oder körnige Krystallaggregate dünner Blättchen aus Eg.; bräunt sich gegen 320° u. verkohlt bei höherer Temperatur; l. in ca. 120 Tln. sd. W. (also erheblich leichter l. als 9-Methylharnsäure); swl. in A., aber doch leichter als Harnsäure; zl. in Eg., fast unl. in Ä.; in w. konz. SS. (besonders Schwefelsäure) leichter l., als in W.; ll. in verd. Alkalien; aus konz. KOH scheidet sich langsam ein Salz in kleinen Prismen oder Tafeln ab. — Saures K-Salz, $C_{11}H_7O_3N_4K$. Krystallisiert in kugelförmig ver-

wachsenen Nadeln, wenn die alkal. Lsg. der S. mit CO_2 gesättigt wird; zwl. in W. — NH_4-Salz. Mkr., meist kugelförmig verwachsene Nädelchen. — Die 9-Phenylharnsäure reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. und wird von $KMnO_4$ oder HNO_3 leicht zerstört; bei der Einw. von Chlor entsteht Alloxan, neben einer krystallinischen Verb., die wahrscheinlich ein gechlorter Phenylharnstoff ist. — Durch 5-stünd. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° wird die S. unter B. von Glykokoll, Salmiak und Anilin gespalten. — Als 3 g 9-Phenylharnsäure mit 30 g $POCl_3$ $3^1/_2$ Stdn. auf 170° erhitzt wurden, trat Umwandlung in ein *9-Phenyloxydichlorpurin* wahrscheinlich der Konstitution IV. ein; Nebenprod. ist eine in Alkali unl. Verb., vermutlich 9-Phenyltrichlorpurin. Biegsame Nädelchen aus Eg.; F. (korr.) 323°; in kleiner Menge fast unzers. destillierbar; wl. in h. W., A.; fast unl. in Ä., konz. Salzsäure; in Schwefelsäure von 100° leicht und unverändert l. — Die Alkalisalze (Nadeln) sind in h. W. ll., in Alkalien jedoch wl. — NH_4-Salz. Kleine, zugespitzte Prismen oder Tafeln. — In k. HJ der D. 1,96 ist das 9-Phenyloxydichlorpurin in erheblicher Menge l.; beim Erwärmen mit oder ohne Zusatz von PH_4J fällt ein in Alkalien ll., stark jodhaltiger Körper aus. — Durch Schütteln der alkal. Lsg. mit CH_3J bei 85° geht die 9-Phenylharnsäure in *1,3,7-Trimethyl-9 phenylharnsäure* (V.) über; rhombenähnliche Täfelchen;

IV. 

V. 

F. (korr.) 265—266°; bei höherer Temperatur gröfstenteils unzers. destillierbar; l. in ca. 30 Tln. sd. A., noch leichter in $CHCl_3$ und Eg.; schwerer l. in h. W. und Ä.; wird von w. konzz. SS. leicht aufgenommen; indifferent gegen k. Alkali, wird die Trimethylphenylharnsäure beim Kochen mit Alkali gel., wobei eine Zers. eintritt, welche derjenigen der Tetramethylharnsäure analog sein dürfte.

Auch die *Aminophenole* reagieren in alkal. Lsg. leicht mit Phenylcyanat; behandelt man *p-Aminophenol*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, unter den oben beim Uramil angegebenen Bedingungen mit $C_6H_5 \cdot N : CO$, so fällt das *Phenylcarbaminat des symmetrischen Phenyl-p-oxyphenylharnstoffes*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, als schlammige M. aus; Krystalle aus etwa 100 Tln. Eg., die von 220° ab sintern, bei 240° unter Zers. schm. und bei längerem Kochen mit Alkali, unter teilweisem Übergang in *p-Oxydiphenylharnstoff*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, gel. werden. — Letzterer kann aus der alkal. Lsg. des ursprünglichen Reaktionsprod. durch SS. ausgefällt werden; flache, zu Kugeln vereinigte Nädelchen aus Eg.: F. 221° (korr.); wl. in h. W., Ä., Bzl., viel leichter in A. und Eg.; gleicht im Verhalten durchaus der von Leuckart (J. pr. Chem. [2] **41**. 327; C. **90**. I. 904) beschriebenen isomeren o-Verb. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1900**. 122—30. 16/3. [1/3.*] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

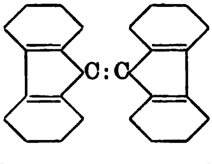
Johannes Thiele, *Über Ketonreaktionen bei dem Cyklopentadiën.* Von der Ansicht ausgehend, dafs der Einflufs der Ketogruppen auf Methylenwasserstoffatome im wesentlichen durch die Ggw. der Doppelbindung im Carbonyl C : O bedingt sein dürfte, hat der Vff. Verbb. auf ihre Reaktionsfähigkeit geprüft, welche die Atomgruppierung $\cdot C : C \cdot CH_2 \cdot$, bezw. $\cdot C : C \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot$ enthalten. Es zeigte sich, dafs eine einzige Methylenbindung nur einen ziemlich geringen Einflufs ausübt, dafs aber in dem Komplex $\cdot C : C \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot$ eine Beweglichkeit der Methylenwasserstoffe vorhanden ist, welche der in den Ketonen mindestens gleichkommt. Die letzterwähnte Atomgruppierung findet sich nun z. B. in dem *Cyklopentadiën* (I.) von Krämer und Spilker (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 552; C. **96**. I. 844), und in der That zeigte diese Verb. zahlreiche Ketonrkk.: Mit Äthylnitrit und Na-Äthylat gab sie — ähnlich

wie das Inden (Marckwald, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1504; C. **95**. II. 444) — ein Isonitrosoderivat und mit Äthylnitrat u. Na-Äthylat ein Mononitroprod. [Letzteres Verf., das dem von Angeli (Chem.-Ztg. **20**. 176; Atti [5] **5**. 120; C. **96**. I. 799. 843) bei der Darst. des Nitrohydroxylamins angewandten entspricht, scheint allgemein für die Nitrierung von Körpern mit genügend reaktionsfähigen Methylengruppen verwendbar zu sein; unter Anwendung desselben liefsen sich auch Phenylisokrotonsäureester und Dibenzylketon in ihren Methylengruppen nitrieren.] — Mit Oxalester kondensierte sich das Cyklopentadiën zum Cyklopentadiënoxalester, der ebenso wie das Nitrocyklopentadiën mit Diazoverbb. sogar in stark schwefelsaurer Lsg. kuppelte. — Auch mit Aldehyden und Ketonen liefs sich das Cyklopentadiën vereinigen unter B. intensiv orange bis blutrot gefärbter KW-stoffe, welche sich von dem als „*Fulven*“ bezeichneten Isomeren (II.) des Benzols ableiten. Die Aldehydkondensationsprodd. verharzen sehr leicht; mit Formaldehyd bildete sich ein gelbes, eigentümlich riechendes Öl, welches sich leicht in gelbe Flocken umwandelte und rapid Sauerstoff absorbierte; in ihm dürfte das Fulven selbst vorliegen. — Mit Benzaldehyd wurde das *Phenylfulven* (III.) erhalten; dunkelrote Blättchen; F. ca. 31°. —

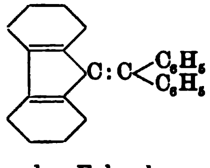
I. $\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>CH_2$ II. $\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>C:CH_2$ III. $\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot C_6H_5$

Die Fulvene, welche in ihrer Konstitution den Chinonen und dem ebenfalls gelben Phoron gleichen (allen dreien ist der Komplex $:HC\cdot\ddot{C}\cdot CH:$ gemeinsam), lassen sich als Beweis dafür anführen, dafs die Färbung organischer Verbb. im wesentlichen durch die Art der Anordnung von Doppelbindungen im Molekül bedingt ist. — Der Fulvenring kommt auch in den ebenfalls gefärbten KW-stoffen Dibiphenylenäthan (IV.; de la Harpe, van Dorp, Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 1048; Graebe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3146; Liebig's Ann. **291**. 1; C. **92**. II. 1072; **96**. I. 1190) u. im Diphenyldiphenylenäthen (V.; Kaufmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 73; C. **96**. I. 490; Klinger, Lonnes, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 739. 2157; C. **96**. I. 919; II. 837. 839) vor; der chromophore Charakter desselben wird, wie sich durch Vergleich der Färbungen dieser Verbb. mit der des Diphenylfulvens (VI.) ergiebt, durch die

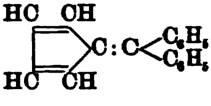
IV.



V.



VI.

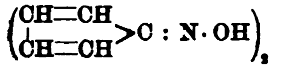


Anlagerung von Benzolringen an den Fulvenkern merklich verringert. — Auch die Kuppelungsfähigkeit der Ketone mit Diazoverbb. findet sich beim Cyklopendiën wieder, doch sind die Prodd. hier äufserst zers.; mit Diazobenzolchlorid z. B. liefert es in Ggw. von konz. methylalkoh. KOH je nach den Versuchsbedingungen schwarze oder violette Substanzen, welche nicht zu reinigen waren.

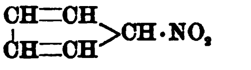
Bisisonitrosocyklopentadiën (VII.) wurde aus äquimolekularen Mengen frisch destilliertem Cyklopentadiën und Äthylnitrit bei Ggw. von Na-Äthylat in gekühltem A. erhalten; Pulver; F. 185—186° unter Zers.; ll. in AA.; wl. in k. W., Essigester; fast unl. in Bzl., Lg.; wird bei längerem Kochen mit W. zers.; verd. Schwefelsäure spaltet Hydroxylamin ab. — Benzoylderivat, $C_5H_4:N\cdot O\cdot COC_6H_5$. Krystallinisches Pulver oder Nädelchen aus $CHCl_3$ (+ A.); F. 208—209° unter Zers. — *Nitrocyklopentadiën* (VIII.) scheidet sich als Na-Salz, $C_5H_4O_2NNa$, ab, wenn man zu einer Na-Äthylat enthaltenden alkoh. Äthylnitratlsg. Cyklopentadiën giebt; rotbraune, in W.

und A. mit rotbrauner Farbe ll. Blättchen, die beim Berühren mit einem glühenden Draht verpuffen. — Der freie Nitrokörper fällt aus PAe. in stechend riechenden, sehr flüchtigen, gelben Nädelchen aus, die aufserordentlich rasch verschmieren und mit Diazobenzolsulfosäure in alkal. Lsg. tief violett, in schwefelsaurer tief orange kuppeln. — Ag-Salz, $C_6H_4O_2NAg$. Jodbleiähnliche Blättchen, die sich bald schwärzen; swl. in W. — *Cyklopentadiënoxalester* (IX., bezw. tautomere Enolform). Das Na-Salz

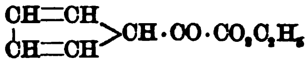
VII.



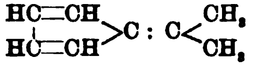
VIII.

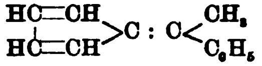


IX.



wurde aus den Komponenten in Ggw. von Na-Äthylat dargestellt; tiefrote Nädelchen, die an der Luft gelb werden; im Exsikkator nehmen die rote und die gelbe Verb. allmählich eine orange Färbung an; mit gelber Farbe in W. all., mit roter in A., Essigester, schwerer in A.-haltigem Ä.; die Lsgg. zers. sich äufserst schnell; kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure in Soda tief violett, in verd. Schwefelsäure tief orange. — *Dimethylfulven* (X.), aus Cyklopentadiën und Aceton in Na-Äthylatlsg. hergestellt, leuchtend orange gefärbtes Öl von eigentümlichem, an Hydrobenzole erinnerndem, etwas stechendem Geruch; Kp_{11}. 46°; Kp_{717}. 153—154° unter Hinterlassung eines dicken, gelben Sirups; $D^{17}{}_4$. 0,8858; mit Ätherdämpfen merklich flüchtig; verharzt schnell durch Sauerstoffaufnahme; konz. Schwefelsäure verwandelt den KW-stoff in ein rotes Harz; Eg.-Schwefelsäure fällt aus der Eg.-Lsg. zunächst farblose Flocken und giebt dann eine rotbraune Lsg. — *Methylphenylfulven* (XI.), mittels Acetophenon

X. 

XI. 

hergestellt; Öl von der Farbe einer Chromsäurelsg.; $Kp_{10,5}$. 130,5° unter teilweisem Verharzen; riecht eigentümlich, azobenzolähnlich; verharzt an der Luft; Eg.-Schwefelsäure fällt aus der Eg.-Lsg. eine weifse M.; beim Kochen der Fl. tritt eine dunkelgrüne bis graublaue Färbung auf. — *Diphenylfulven* (VI.), aus Cyklopentadiën und Benzophenon in Na-Äthylatlsg. gewonnen; tiefrote Prismen oder dicke Tafeln aus PAe.; F. 82°; ll.; riecht schwach nach Azobenzol; beständiger als die Verbb. X. u. u. XI.; giebt mit Brom ein farbloses Bromid; entfärbt $KMnO_4$ sofort; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelbbraun; die mit einer Spur Eg.-Schwefelsäure versetzte Eg.-Lsg. färbt sich beim Kochen tief grün. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 666—73. 12/3. [27/2.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

P. Jacobson und **A. Loeb**, *Notiz über Pentabrombenzol.* Bei der Zers. von Pentabrombenzoldiazoniumsalzen mit A. haben HANTZSCH u. SMYTHE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 509. 520; C. **1900**. I. 720) das *Pentabrombenzol*, C_6HBr_5, erhalten, dessen F. sie bei 158° beobachteten; die Vermutung genannter Autoren, dafs die in der Litteratur vorhandene Angabe: F. 260° nur auf einem Schreibfehler beruhe, ist jedoch nicht zutreffend, vielmehr war das Pentabrombenzol in reinem Zustand bisher überhaupt noch nicht bekannt. Das KEKULÉ'sche Präparat z. B. dürfte, wie die Vff. sich durch Wiederholung des betreffenden Versuchs (LIEBIG's Ann. **137**. 171) überzeugten, im wesentlichen aus *Hexabrombenzol*, C_6Br_6, bestanden haben, welches, völlig rein, noch nicht bei 315° schm. — Zur Darst. des Pentabrombenzols l. die Vff. 1 Tl. *Pentabromanilin*, $C_6Br_5 \cdot NH_2$, das bei 254° sintert u. bei 261—262° (korr.) unter geringer Dunkelfärbung schm., in 20 Tln. w. konz. Schwefelsäure, gossen die Lsg. in die gleiche Menge W. ein, sättigten die erhaltene Suspension mit N_2O_3 und erwärmten mit A. bis zum Aufhören der N-Entw. Weifse Nadeln aus Eg. oder sehr viel h. W.; F. 159—160°; sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf; zl. in Bzl., $CHCl_3$; wl. in A.,

Ä., Eg., Lg. — Da bei cyklischen Verbb., welche zahlreiche elektronegative Substituenten enthalten, häufig schon durch verhältnismäfsig gelinde Eingriffe Änderungen im Bau des Kernes veranlafst werden, so stellten die Vff. das Vorliegen eines unveränderten Benzolrings im Pentabrombenzol durch Überführung ihrer Verb. in Pentabromnitrobenzol u. Reduktion des letzteren zu Pentabromanilin sicher. — Das *Pentabromnitrobenzol*, $C_6Br_5 \cdot NO_2$, gewannen sie in fast quantitativer Ausbeute durch Eintragen des Pentabrombenzols in h., rote, rauchende Salpetersäure; weifse Nadeln aus viel A.; F. (korr.) 234—235°; zl. in Eg., Essigsäureanhydrid, Lg.; ll. in Ä., $CHCl_3$, CS_2. — Die Reduktion des Nitrokörpers führt man, da durch Zinkstaub u. Eg. ein grofser Teil des Broms herausgespalten wird, am besten so aus, dafs man die Substanz mit überschüssigem Eisenpulver verreibt, in 100 Tle. h. Eg. allmählich einträgt und dann noch etwa 1 Stde. kocht. — Die Haftenergie der 5 Bromatome im Pentabrombenzol scheint verschieden grofs zu sein; als die Verb. mit alkoh. Na-Äthylatlsg. gekocht wurde, entsprach die erhaltene Menge NaBr ziemlich genau einer Absprengung von 2 Bromatomen. Wahrscheinlich wurden hier die Bromatome in den Stellungen 3 u. 5 (H in 1) herausgenommen, welche sowohl von 2 Orthostellen als auch von 1 Parastelle aus dem Einflufs negativer Substituenten unterliegen.

Es scheint eine Eigenschaft hoch halogenierter Amine, z. B. auch des Pentabromanilins, zu sein, bei der Diazotierung in stark schwefelsaurer Lsg. mittels Nitrit, wl., sehr beständige Diazoniumnitrate zu liefern; so ist z. B. die Verb., für welche Jacobson (Verhandl. d. Ges. deutscher Naturf. u. Ärzte **1897**. II. Teil, I. Hälfte, 94—95; C. **98**. II. 36) früher mit Vorbehalt die Formel: $Cl \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6HCl_2 \cdot N_2 \cdot OH$ gegeben hat, inzwischen als ein Diazoniumnitrat $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6HCl_2 \cdot N_2 \cdot NO_3$ erkannt worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 702—6. 12/3. [26/2.] I. Berliner Univ.-Lab.) Stelzner.

Johannes Thiele und **Heinrich Eichwede**, *Zur Konstitution des Tribromphenolbroms.* Durch $1^1/_2$—2-ständiges Digerieren mit Bleiacetat in 60—70° w. Eg. wandelt sich das *Tribromphenylbrom* in das *2,6-Tribromchinon* (I.) vom F. 131° um. — Die Vff. schliefsen hieraus, dafs dem Tribromphenolbrom die Formel II. zukommt,

$$\text{I. } CO{<}{CBr=CH \atop CBr=CH}{>}CO. \quad \text{II. } CO{<}{CBr=CH \atop CBr=CH}{>}CBr_2. \quad \text{III. } CO{<}{CBr=CH \atop CBr=CH}{>}CH \cdot Br.$$

mit welcher seine stark oxydierenden Eigenschaften gut vereinbar wären. — Die B. der Substanz aus dem Tribromphenol wäre dann durch die Annahme zu deuten, dafs letzteres intermediär in der p-chinoiden Ketoform (III.) reagiert hätte. — Bei dem Versuch, ein Semicarbazon des Tribromphenolbroms zu erhalten, verlief die Rk. quantitativ im Sinne der Gleichung:

$$2C_6H_2OBr_4 + NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O = 2C_6H_2Br_3 \cdot OH + N_2 + HBr + CO_2 + NH_3 \cdot HBr.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 673—74. 12/3. [27/2.] Chem. Lab. d. Akadem. d. Wiss. München.) Stelzner.

Johannes Thiele und **J. Meisenheimer**, *Über die Addition von Blausäure an Chinon.* Nascierende Blausäure reagiert mit *Chinon* unter B. von *Hydrochinon*, $C_6H_4(OH)_2^{1,4}$ u. *2,3-Dicyanhydrochinon*, $C_6H_2(CN)_2(OH)_2$, dessen Konstitution sich aus seinen Eigenschaften u. der Überführbarkeit in p-Dioxyphtalimid, $(HO)_2C_6H_2{<}{CO \atop CO}{>}NH$, ergab. — Zur Darst. des Dicyanhydrochinons wurden 20 g Chinon in 600 ccm A. gel., 25 ccm alkoh. Schwefelsäure hinzugegeben und konz. HCN-Lsg. unter Kühlung einfliefsen gelassen, bis die braun gewordene Fl. grüne Fluorescenz und alkal. Rk. zeigte. Gelbliche Blättchen aus W., die im Vakuum 2 Mol. H_2O verlieren u. sich

bei etwa 230° schwärzen; swl. in k. W., Bzl., Chlf.; ll. in h. W., A., Ä., Eg., Essigester; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. intensiv blauviolett; die schwach blaue Fluorescenz der wss. Lsg. geht auf Zusatz von Leitungswasser in stark himmelblau, auf Zusatz von SS. in schwach violett über; die gelben alkal. Lsgg. fluorescieren stark grün. — Durch 15—20 Min. langes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wandelt sich das Dinitril in *3,6-Dioxyphtalimid*, $C_8H_5O_4N + 3H_2O$, um; gelbe Nadeln aus W., die bei 240° noch nicht schm.; in k. W. wl., in h. W. leichter l.; kocht man die Lsg. ein, so scheiden sich farblose kompakte Krystalle ab, die in der erkalteten Fl., sowie an der Luft rasch gelb werden; die gelbe wss. Lsg. fluoresziert grün, die orange alkal. intensiv gelbgrün und die fast farblose saure blaugrün. — Bei mehrstündigem Kochen mit starker Salzsäure wandelt sich das Imid in *2,5-Dioxybenzoësäure*, $(HO)_2C_6H_3 \cdot COOH$, um; Prismen aus W.; F. 200°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 675—76. 12/3. [27/2.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Wilhelm Braren u. **Eduard Buchner**, *Über Pseudophenylessigsäure* (IV. Mitteilung). Der schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2241; C. **98**. II. 753) erbrachte Nachweis, dafs die *α*- u. *β-Isophenylessigsäure*, $C_7H_7 \cdot COOH$, Cycloheptatriëncarbonsäuren sind, also einen Kohlenstoffsiebenring enthalten, wurde durch Überführung der beiden SS. in die *Δ^1-Cycloheptencarbonsäure* oder *Suberencarbonsäure* auf zwei Wegen ergänzt. Das *Dihydrobromid der α-Isophenylessigsäure* geht bei Behandlung mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure in eine *Bromcycloheptencarbonsäure* (l. c.) über, welche Zinkstaub in essigsaurer Lsg. im Δ^1-Cycloheptencarbonsäure vom F. 51—52° umwandelt. — Aus der essigsauren Mutterlauge der krystallisierten S. liefs sich ein Öl isolieren, das wahrscheinlich ein Gemenge von viel Δ^2- mit wenig Δ^1-Cycloheptencarbonsäure war, worauf wenigstens der F. des Amids des Säuregemisches hindeutet. — Reduziert man die *β-Isophenylessigsäure*, bezw. deren Na-Salz mit Na-Amalgam in wss. Lsg. so erhält man die *Δ^2-Cycloheptencarbonsäure*, (F. 18—20°; Kp_{738}. 250 bis 253°), welche durch Kochen mit alkoh. oder wss. KOH zur Δ^1-Säure isomerisierbar ist. — Das Ca-Salz der Δ^2-Säure, $(C_8H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$, scheidet sich aus heifs gesättigter, wss. Lsg. in sternförmig gruppierten Nadeln ab. — Das Amid schm. bei 159°. — Die Säure ist demnach identisch mit der „Γ-α-Δ^2-1,4-Äthylcyclopentencarbonsäure" von EINHORN und WILLSTÄTTER (LIEBIG's Ann. **280**. 134; C. **94**. II. 366). — Von den vier theoretisch möglichen, isomeren Cycloheptencarbonsäuren sind nunmehr die Δ^1- und Δ^2-Säure genau bekannt; das dritte Isomere dürfte in der „Γ-β-Δ^2-1,4-Äthylcyclopentencarbonsäure" von EINHORN u. WILLSTÄTTER (l. c.) und das vierte in einer öligen S. vorliegen, welche in geringer Menge bei der Reduktion des *α*-Isophenylessigsäuredihydrobromids mit Zinkstaub und Eg. in der Kälte entsteht und ein bei 90—92° schm. Amid liefert. — Durch Behandlung der Bromcycloheptencarbonsäure mit Brom in Eg. bildet sich eine *Tribromcycloheptencarbonsäure*, $C_8H_{11}O_2Br_3$; Krystalle aus Ameisensäure; F. 161—162°.

Anhang. **E. Buchner**, *Entgegnung an R. Willstätter*. Der *F. des Δ^1-Cycloheptencarbonsäureamids (Suberencarbonsäureamids*, bezw. des sog. *Δ^1-1,4-Äthylcyclopentencarbonsäureamids)* ist von WILLSTÄTTER (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1638; C. **99**. II. 124) zu 134—135°, von BUCHNER zu 126° angegeben worden. — Diese Differenz verhinderte BUCHNER (vgl. BUCHNER u. JACOBI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 400; C. **98**. I. 839), die Abbauprodd. der Cocaïnbasen vor WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1534; C. **98**. II. 354) mit Sicherheit als Cycloheptenderivate anzusprechen. — Die Kontroverse über die Identität oder Verschiedenheit der drei SS. wird jetzt von BUCHNER durch den Nachweis erledigt, dafs das völlig reine Amid, welches aus auf vier verschiedenen Wegen bereiteter, bei 51—53° schm. S. nach KRAFFT u. STAUFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1728) dargestellt wurde, thatsächlich bei 126° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 684—91. 12/3. [26/2.] Lab. der Landw. Hochsch. Berlin.) STELZNER.

Pio de Stefani, *Versuche, aktive Isomere der Hydro- und Hexahydromellithsäure zu erhalten.* Da es von vornherein nicht ganz ausgeschlossen war, daſs Hydro- und Hexahydromellithsäure racemische Verbb. enantiomorpher Isomere sein konnten, hat Vf. Spaltungsverss. mittels Pilzen angestellt. Doch wurde weder die Hydromellithsäure durch Penicillium glaucum und Aspergillus glaucus, noch die Hexahydromellithsäure durch Penicillium und Mucor mucedo optisch aktiv. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 187. 1/3. [November 1899.] Allgem. chem. Univ.-Inst. Padua.) Roth.

Walter J. Elliott, *Die Einwirkung von Chloroform u. Kaliumhydrat auf o-Aminobenzoësäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 294). Fügt man 10 g o-Aminobenzoësäure zu einer Lsg. von 20 g Kaliumhydrat in 200 ccm W. und kocht 45 Min. mit 14 g Chlf., so erhält man beim Ansäuern u. Ausäthern neben unveränderter Aminobenzoësäure *Aldehydo-o-aminobenzoësäure*, die jedoch nicht rein dargestellt werden konnte. Sie liefert folgende Derivate: *Phenylhydrazon*, $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot (COOH) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Kleine, gelbe Nadeln aus A., F. 230°, unl. in W., ll. in A. Es bildet beständige Metallsalze. Bariumsalz, $(C_{14}H_{12}O_2N_3)_2Ba$. Gelber, krystallinischer Nd. Silbersalz, $C_{14}H_{12}O_2N_3Ag$. Gelber Nd. *Semicarbazon*, $C_9H_{10}O_3N_4$. Grünlichgelbe, mikroskopische Krystalle aus A., F. 246°, unl. in W., wl. in A. (J. Chem. Soc. London **77**. 212—16. März.) Posner.

Raymond Delange, *Über das Eugenol, Safrol und Propylbrenzkatechin.* Die Darst. von Allylbrenzkatechin durch Entmethylierung von Eugenol gelingt nicht, weil bei der Einw. von HBr auf Eugenol zwar CH_3Br abgespalten, aber zugleich auch die Allylseitenkette angegriffen wird. Vf. hat sich deshalb auf die Darst. von *Propylbrenzkatechin* beschränkt. Diese Verb. wurde einerseits durch Methylieren von Eugenol zu Allylveratrol, Umwandlung desselben in Propenylveratrol, Reduktion zu Propylveratrol mittels Na und A. und Abspalten der beiden Methylgruppen durch Behandeln des Propenylveratrols mit HJ, andererseits durch Reduktion von Isosafrol mit Na u. A. und Behandeln des dadurch erhaltenen Propylmethylenbrenzkatechins mit PCl_5 u. Kochen des Chlorprod. mit W. gewonnen. Das nach beiden Verff. rein erhaltene *Propylbrenzkatechin*, $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)^1C_6H_3(OH)_2^{3,4}$, weiſse Krystalle, F. 60°, Kp_{30}. 175—180°, riecht schwach und angenehm, färbt sich allmählich rotbraun, l. in W., ll. in A., Ä., Chlf., CS_2, wss. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ eine blaugrüne, bei Zusatz von Na_2CO_3 weinrot werdende Färbung. Ammoniakal. $AgNO_3$ wird in der Kälte von Propylbrenzkatechin reduziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 659—60. [5/3.*].) Hesse.

Martin Onslow Forster, *Studien in der Camphanreihe. I. Teil. Nitrocamphan.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 544.) Das *Nitrocamphan* ist eine farblose, campherähnliche M., sll. in Ä., Chlf. und Bzl., wl. in W. $[\alpha]_D$ in Alkohol (0,4992 g in 25 ccm bei 20°) = +4,6°, in Bzl. (0,5003 g in 25 ccm bei 20°) = +20,4°. Erhitzt man es 12 Stdn. mit alkoh. Kalilauge, so entsteht Campher. Das Drehungsvermögen des *Pseudonitrocamphans* ist noch nicht exakt bestimmt. Es nimmt in alkoh. Lsg. allmählich ab. Das Kaliumsalz, $C_{10}H_{16}O_2NK$, ist sll. in k. W. und A. $[\alpha]_D$ (in A. 0,2781 g in 25 ccm bei 18°) = —75,6°. *Benzoylverbindung*, $C_{17}H_{21}O_3N$. Grünes, viskoses Öl. $[\alpha]_D$ in A. (0,4947 g in 25 ccm bei 21°) = —19,3°. Die mit salpetriger S. entstehende Verb. ist wahrscheinlich kein gewöhnliches Pseudonitrol, sondern ein Hydrat, $C_8H_{14}{<}\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ C(NO) \cdot N(OH_2)O \end{matrix}$. Zur Darst. von *1,1-Chlornitrocamphan* setzt man zu 2 l einer eiskalten Natriumhypochloritlsg. 12 g Campheroxim, suspendiert in W., das 30 g Kali gelöst enthält. Es bildet sechsseitige Platten aus Alkohol. $[\alpha]_D$ in absolutem Alkohol (0,5095 g in 25 ccm bei 20°) = —53,1°, in Bzl. (0,5096 g in 25 ccm bei 20°) = —71,9°. Analog entsteht mit Kaliumhypobromit

1.1-Bromnitrocamphan. F. 220°. $[\alpha]_D$ = —53,8° in 2%ig. alkoh. Lsg. Es liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Campheroxim, mit Zinkstaub allein je nach den Bedingungen Campheroxim, Bornylhydroxylamin oder Bornylamin. *Jodnitrocamphan* bildet gelbe Prismen aus A., sll. in Bzl. In festem Zustande beständig, dagegen zers. sich die Lsg. in A. $[\alpha]_D$ in absol. A. (0,2497 g in 25 ccm bei 19°) = —10,8°, in Bzl. (0,5 g in 25 ccm bei 20°) = —15,0°. (J. Chem. Soc. London **77**. 521—66. März. South Kensington. London. Royal College of Science.) POSNER.

A. Haller, *Über eine neue Reaktion der aromatischen Aldehyde mit Borneolnatrium.* Um zu untersuchen, ob Borneolnatrium mit Benzaldehyd in der Weise reagiert, wie Natriummethylat mit Benzaldehyd (B. von Benzylalkohol, Benzylbenzoat und Benzoësäuremethylester), behandelte Vf. eine Lsg. von Borneolnatrium in PAe. mit Benzaldehyd. Das Gemisch erhitzt sich, und es entsteht Benzylidencampher neben Benzoësäure. Aus künstlichem, geringe Mengen Isoborneol enthaltendem Rechtsborneol, aus fast reinem Isoborneol ($[\alpha]_D$ = —26,11°) und aus Linksborneol ($[\alpha]_D$ = —37°) wurde stets *Rechtsbenzylidencampher*, F. 95—96°, $[\alpha]_D$ = +424,53° bis +437,23° (alkoh. Lsg.) erhalten. Neben dem Benzylidencampher entstehen ölige Prodd. in mehr oder weniger grofsen Mengen. Die weitere Unters. dieser Rk. wird den Mechanismus der Einw. von Benzaldehyd auf Borneolnatrium aufklären. Jedenfalls kann aber jetzt schon gesagt werden, dafs der Benzaldehyd die Oxydation des Borneolnatriums zu Natriumcampher bewirkt, welcher dann mit dem Benzaldehyd zu Benzylidencampher kondensiert wird. — Bei der Einw. anderer Aldehyde auf Linksborneolnatrium (aus natürlichem Borneol) wurden folgende Verbb. gewonnen: *Links-o-Methoxybenzylidencampher* oder *Links-Methylsalicylidencampher*, aus Linksborneolnatrium und Methylsalicylaldehyd dargestellt, F. 92—94°, $[\alpha]_D$ = —414,58° (alkoh. Lsg.). — *Links-p-Methoxybenzylidencampher* oder *Links-Anisylidencampher*, F. 125°, $[\alpha]_D$ = —528,17°. — *Links-Piperonylidencampher*, aus Linksborneolnatrium u. Piperonal, feine Nadeln, F. 159,5°, $[\alpha]_D$ = —393,8°. Die Rk. soll auf andere sekundäre Alkohole, wie Isopulegol, Thujol, Fenchylalkohol ausgedehnt und die Kondensationsprodd. von Menthon, Pulegon, Carvon, Fenchon etc. dargestellt u. untersucht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 688—91. [12/3.*].) HESSE.

Neumann Wender u. Georg Gregor, *Die terpenfreien Citronen- und Pommeranzenöle des Handels.* Die von IDRIS (Proc. Chem. Sect. Franklin Inst. [4] **9**. 103; C. **99**. II. 441) bereits festgestellte Verschiedenheit der sogen. terpenfreien Citronen- und Pommeranzenöle des Handels wird von den Vffn. bestätigt. Die von ihnen bezogenen Proben von Pommeranzenöl zeigten eine von +13 bis +67,70° schwankende Drehung, die optische Drehung der Proben von Citronenöl schwankte von —7,41° bis +7,34°. Im Zusammenhang mit der optischen Drehung dieser Öle steht ihre Löslichkeit in W., welche in der Weise ermittelt wurde, dafs 1 ccm einer 10%igen alkoh. Lsg. des Öles in Glascylindern mit W. bis zur B. einer schwach opalisierenden Lsg. geschüttelt wurde. Die oben bezeichneten Öle brauchten hierzu 500 bis 1200 ccm, bezw. 400 bis 1000 ccm W. Vff. sind der Meinung, dafs Grenzwerte zur Beurteilung der terpenfreien Öle aufgestellt werden müfsten. (Chem.-Ztg. **24**. 210 bis 211. 14/3.) HESSE.

R. Fosse, *Über die Phenolacetale.* Vf. stellte einige Glieder dieser wenig bekannten Körperklasse durch Erhitzen der Aldehydchloride mit Alkaliphenolaten dar. *Phenolacetal* (*as.-Äthendioxydiphenyl*), $CH_3\cdot CH(OC_6H_5)_2$, durch Erhitzen von 2 Mol. Phenol, 2 Mol. KOH (wss. Lsg.) und 1 Mol. Äthylidenchlorid in alkoh. Lsg. auf 120° (Rohr) dargestellt, aromatisch riechendes Öl, F. +10°, Kp. 174—176°, unl. in W., l. in A., flüchtig mit Wasserdämpfen. Beim Verseifen mit verd. H_2SO_4 entsteht Aldehyd und Phenol. — *α-Naphtolacetal*, $CH_3\cdot CH(OC_{10}H_7)_2$, in gleicher Weise dargestellt, farblose Nadeln, F. 117°. Beim Verseifen mit verd. H_2SO_4 entsteht Alde-

hyd und α-Naphtol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 725—27. [12/3.*] Lab. von HALLER.) HESSE.

E. Derrien, *Löslichkeit des Benzophenons*. Vf. bestimmte die Löslichkeit des Benzophenons in 24 verschiedenen Lösungsmitteln. Von den erhaltenen Resultaten seien folgende erwähnt: 1 g Benzophenon l. sich in 7,4 ccm A. (97°/$_0$) bei 17,6°, in 26 ccm eines Gemisches von 85 Tln. A. (97°/$_0$) und 15 Tln. W., in 45 ccm eines Gemisches von 80 Tln. A. u. 20 Tln. W., in 77,2 ccm eines Gemisches von 75 Tln. A. (97°/$_0$) und 25 Tln. W., in 15,6 ccm gewöhnlichem Methylalkohol bei 15,2° C., in 7 ccm reinem Methylalkohol bei +15° C., in 5,7 ccm Ä. bei 12,7°, unl. in W., HCl, rauchender HBr, 1 g Benzophenon l. in 8 ccm konz. H_2SO_4 bei 12°, in 442 ccm konz. HNO_3, in 5,2 ccm Eg. bei 14,6°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 721—23. [12/3.*] Montpellier. Fakultät der Wiss. Lab. von OE. DE CONINCK.) HESSE.

Emile Severin, *1,2,3,4-Dichlordimethylamidobenzoylbenzoësäure*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot COOH$, wird durch Einw. von Dimethylanilin auf Dichlorphtalsäureanhydrid in Ggw. von $AlCl_3$ dargestellt, gelbe Blättchen, F. 222°, unl. in k. W., wl. in h. W., zl. in A. und Ä., l. in Methylalkohol. Ausbeute: 60°/$_0$. — Erhitzt man 1 Tl. dieser S. mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid, so erhält man das *gemischte Anhydrid der Dichlordimethylamidobenzoylbenzoësäure und der Essigsäure*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, weiſse Blättchen, F. 170°. — Die Esterifizierung der Dichlordimethylamidobenzoylbenzoësäure durch Methylalkohol und HCl gelingt nicht. Der *1,2,3,4-Dichlordimethylamidobenzoylbenzoësäuremethylester*, $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_2Cl_2.COOCH_3$, entsteht beim Behandeln des gemischten Anhydrids der Dichlordimethylamidobenzoylbenzoësäure und der Essigsäure mit Natriummethylat in berechneter Menge, F. 160°, giebt beim Verseifen die S., F. 222°, zurück. — *1,2,3,4-Dichlordimethylamidobenzoylbenzoësäureäthylester*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot COOC_2H_5$, in gleicher Weise dargestellt, kleine Nadeln, F. 156°. — *Nitrosoverbindung*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO) \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot COOH$, kleine, gelbe Nadeln, F. 165°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 723—25. [12/3.*] Sorbonne. Lab. von HALLER.) HESSE.

C. Willgerodt und **Peter Schlöſser**, *Über α-Naphtyljodidchlorid, α-Jodosonaphtalin, α_1-α_1-Dijod-α_2,α_2-dinaphtyl, α-Naphtylphenyljodiniumhydroxyd u. Derivate derselben.* Leitet man in die mit Eiswasser gekühlte Eg.-Lsg. des *α-Jodnaphtalins*, $C_{10}H_7 \cdot J$ (gelbliches Öl, D^{15}. 1,7344, Kp. 305°), Chlor ein, so läſst sich das *α-Naphtyljodidchlorid*, $C_{10}H_7 \cdot JCl_2$ (WILLGERODT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 591; C. **94**. I. 738), durch Lg. ausfällen; stellt man die Verb. in äth. Lsg. her, so muſs man, um eine Entflammung des Ä. zu verhindern, CO_2 über die Fl. leiten. Eigelbe Nadeln; unl. in Lg.; wl. in Ä., Eg., $CHCl_3$; sehr unbeständig. Beim Aufbewahren für sich oder in Chlf.-Lsg. zers. sich die Substanz unter starkem Rauschen, Entw. von HCl und Freiwerden von Jod. Aus den Zersetzungsprodd. schieden sich geringe Mengen violetter Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. rein weiſs erschienen, bei 131° schm. u. *α-Chlornaphtalintetrachlorid*, $C_{10}H_7Cl \cdot Cl_4$, waren. Da gleichzeitig das ausgeschiedene Jod als Chlorüberträger wirkte, fand sich in dem öligen Teil der Zersetzungsprodd. *1-Jod-4-chlornaphtalin*, $C_{10}H_6JCl$; weit über 300° sd., schwach gelbliches Öl; flüchtig mit Wasserdampf; l. in Ä., $CHCl_3$, Lg., Bzl. etc.; die Eg.-Lsg. zeigt sehr schöne Fluoreszenz. — Durch Behandlung mit Chlor geht das Chlorjodnaphtalin in *4-Chlor-1-naphtyljodidchlorid*, $C_{10}H_6Cl \cdot JCl_2$, über; gelbe, krystallinische, leicht zers. M.; swl. in Lg., Eg., $CHCl_3$; sll. in Ä.; unter der Einw. von NaOH wandelt es sich in das beständigere *4-Chlor-1-jodosonaphtalin*, $C_{10}H_6Cl \cdot JO$, um. — Das *α-Jodosonaphtalin*, $C_{10}H_7 \cdot JO$, lieſs sich jetzt ebensowenig wie früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 592; C. **94**. I. 738) rein gewinnen. — Durch Lösen in Eg. entsteht das Acetat, $C_{10}H_7 \cdot J(O \cdot COCH_3)_2$; Nadeln vom Zersetzungspunkt 192° (korr.); l. in

Eg., $CHCl_3$, h. Bzl.; unl. in Ä.; wird von W. zers.; wirkt auf A. oxydierend. — Basisch salpetersaures *α*-Jodosonaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot J(OH) \cdot NO_3$. Nädelchen aus schnell verdunstetem Chlf., die sich bei 94° zers.; unl. in Ä.; nur kurze Zeit beständig. — Verreibt man *α*-Jodosonaphtalin mit verd. Schwefelsäure, so geht es in das äufserst unbeständige basische Sulfat $[C_{10}H_7 \cdot J(OH)]_2SO_4$ über, das, in einem verschlossenen Röhrchen aufbewahrt, nach 15 Minuten mit lautem Knall explodiert. — Behandelt man Jodosonaphtalin mit W. oder Wasserdampf, so zerfällt es nach folgender Gleichung:

$$5C_{10}H_7 \cdot JO + H_2O = 3C_{10}H_7J + 2HJO_3 + (C_{10}H_7)_2 (?).$$

Erwärmt man das ebenerwähnte basische Sulfat in Eg. oder einem anderen Solvens auf 37°, so zerfällt es unter lebhaftem Rauschen und Ausstofsung von Schwefelsäuredämpfen; aus dem Filtrat scheiden sich glänzende Schüppchen von *1,1'-Dijod-4,4'-dinaphtyl*, $J \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot J$, ab. Diese bei 238,6° (korr.) schm. Verb. ist identisch mit den Krystallen, welche das reine Jodososulfat bei längerem Aufbewahren durchsetzen, u. bildet sich ferner bei der Einw. wasserentziehender Mittel (konz. Schwefelsäure, P_2O_5) auf *α*-Jodosonaphtalin. Durch zehnstündiges Kochen mit Na in A. wird die Dijodverb. in *α-α-Dinaphtyl*, $C_{10}H_7 \cdot C_{10}H_7$, umgewandelt; grofse, rhombische Blättchen aus A., F. (korr.) 160,5°. — Von Chlor wird das 1,1'-Dijod-4,4'-dinaphtyl zunächst in das *4,4'-Dinaphtylen-1-jodid-1'-jodidchlorid*, $C_{10}H_6J \cdot C_{10}H_6J \cdot Cl_2$ (hellgelbes, amorphes Pulver, das bei 130° weifs wird und sich vollständig bei 188—190° zers.), u. weiterhin in das *4,4'-Dinaphtylen-1,1'-dijodidchlorid*, $Cl_2J \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot JCl_2$, übergeführt. Letztere Verb. erhält man aus verdunstendem $CHCl_3$ in Nadeln vom Zersetzungspunkt ca. 124°, die etwas dunkler gefärbt sind, als das Jodidjodidchlorid.

α-Naphtylphenyljodiniumhydroxyd u. dessen Salze. Das Chlorid, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J \cdot Cl$, wurde nach dem Verf. von WILLGERODT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 915; C. **98**. I. 1229) aus *α*-Naphtyljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl dargestellt; Nädelchen, F. 168°; ll. in h. W., A., Eg., sonst unl. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{12}JCl)_2PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Nd., der sich zwischen 145° und 150° zers. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $(C_{16}H_{12}JCl)_2HgCl_2$. Rosettenartig angeordnete Krystalle aus W., F. 145°; fast unl. in A., Ä., Chlf. — Bromid, $C_{16}H_{12}JBr$. Sehr feine Nädelchen, F. 179°; ll. in h. A., Eg.; in W. schwerer l. als das Chlorid. — Jodid, $C_{12}H_{16}J_2$. Nädelchen aus viel sd. W., die sich bei 176° explosionsartig zers.; wl. in W., A., Eg. — Nitrat, $C_{16}H_{12}J \cdot NO_3$. Krystalle aus W.; zers. sich bei 187—188°; ll. in w. W., A., Eg. — Das Hydroxyd, $C_{16}H_{12}J \cdot OH$, ist in fester Form nicht erhältlich; die wss. Lsg. reagiert stark alkal. und zers. sich beim Eindampfen unter Verbreitung eines intensiven Geruchs nach Jodbenzol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 692—702. 12/3. [11/2.] Chem. Inst. Freiburg i. B.) STELZNER.

Frédéric Reverdin und **Pierre Crépieux**, *Über das 1,4-Chlornaphtylamin.* Durch Einw. eines Chlorstroms auf in Eg. gel. *Acetyl-α-naphtylamin* erhielt CLEVE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 448: **23**. 954; C. **87**. 492; **90**. I. 863) neben kleinen Mengen einer bei 184° schm. Verb., in welcher er ein Monochloracetylnaphtylamin vermutete, das *2,4-Dichlor-α-acetylnaphtylamin* vom F. 214°, welches durch Sn + HCl in 2-Chlor-*α*-naphtylamin vom F. 56° überführbar war. — Als die Vff. die Eg.-Lsg. des Acetyl-*α*-naphtylamins mit $NaClO_3$ + HCl behandelten, entstand nur wenig 2,4-Dichlor-*α*-acetylnaphtylamin, dagegen vorwiegend bei 186,5° schm. *4-Chlor-α-acetnaphtylamin*, $C_{10}H_6Cl \cdot NH \cdot COCH_3$, welches durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. alkoh. KOH zu *4-Chlor-α-naphtylamin*, $Cl \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$, vom F. 98° verseift wurde. Die Konstitution der Base, welche schon von SEIDEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1201) u. ATTERBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 547) erhalten worden ist, wurde sichergestellt durch Überführung in *1,4-Dichlornaphtalin* (F. 67,5°) nach SAND-

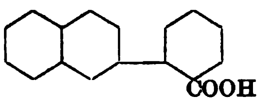
MEYER. — Das 4-Chlor-α-naphtylamin, dessen F. von ATTERBERG zu 85—86° angegeben wurde, ist in völlig reinem Zustande geruchlos und färbt sich nur langsam an der Luft. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 682—84. 12/3. [28/2.] Genf.) STELZNER.

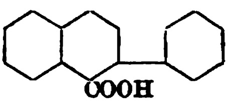
George F. Jaubert, *Beiträge zur Darstellung der Naphtalsäure.* Auf die Reklamation ANSELM's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3283; C. **1900**. I. 200) bezüglich der Darst. von *Naphtalsäure (Naphtalin-1,8-dicarbonsäure)*, $C_{10}H_6(COOH)_2$, antwortet der Vf., dafs die Anteile der einzelnen Forscher um die Ausarbeitung der betreffenden Vorschrift bereits in der Arbeit von GRAEBE und GFELLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 652; C. **92**. I. 631) klargelegt sind. Das beste Mittel für die Oxydation des Acenaphtens ist $Na_2Cr_2O_7$ in Eg., welches GRAEBE u. GFELLER als Verbesserung des GRAEBE-VEILLON'schen Verf. ($K_2Cr_2O_7$ + Eg.) empfohlen haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 649. 12/3. [Februar.] Paris.) STELZNER.

C. Graebe, *Über die Konstitution der Chrysensäure.* Die Ausbeute an *Chrysensäure*, die beim Verschmelzen des *Chrysochinons* (I.) mit Ätzkali nach BAMBERGER und BURGDORF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2437; C. **90**. II. 390) entsteht, erhöht sich wesentlich, wenn man der Schmelze ein Oxydationsmittel, am besten PbO_2, zusetzt. — Bei der Verwendung von Chrysochinon, wie auch von *Chrysoketon* (II.) entstehen gleichzeitig zwei isomere SS.; neben der bei 190° schm. Chrysensäure findet sich noch eine leichter lösliche vom F. 114°. Beide SS. werden von konz. Schwefel-

I. $C_{10}H_6—CO$ / $C_6H_4—CO$

II. $C_{10}H_6$ / C_6H_4 >CO

III. 

IV. 

säure in Chrysoketon zurückverwandelt. Da die Chrysensäure leicht esterifizierbar ist, so mufs ihr die Formel III. einer *β-Naphtyl-2-benzoësäure* zukommen, während die nicht esterifizierbare, bei 114° schm. „*β-Chrysensäure*" als *2-Phenylnaphtalin-1-carbonsäure* (IV.) anzusprechen wäre. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 680—81. 12/3. [28/2.] Chem. Inst. Genf.) STELZNER.

S. Gabriel und **J. Colman**, *Notiz über Naphtoylbenzoësäure.* Der von den Vff. kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 446; C. **1900**. I. 605) geführte Konstitutionsbeweis der S. ist von GRAEBE schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 826; C. **96**. I. 1066) auf dem gleichen Wege erbracht worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 719. 12/3. [2/3.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Emil Votoček, *Über die Zuckerbestandteile einiger Glucoside.* Da bisher der Zucker sehr zahlreicher Glucoside nur unvollkommen charakterisiert wurde, unternahm es Vf., wenigstens die Gruppe zu bestimmen, zu welcher der jeweilig in Frage kommende Glucosidenzucker gehört. Er benutzte zu diesem Zweck die Dest. der Glucoside mit Salzsäure. Hierbei lieferten Äskulin, Arbutin, Apiin, Gratiolin, Jalasin, Ononin, Phloridzin, Syringin kein Furol oder Methylfurol. Cyklamin u. Saponin lieferten mehr oder minder geringe Mengen. Es ist zweifelhaft, ob die gefundenen Furolmengen auf einen leicht Furol liefernden Zucker oder auf Verunreinigungen dieser Glucoside zurückzuführen sind. Chinovin, Hesperidin, Konvolvulin, Solanin und Xanthorhamnin zeigten bei der Behandlung mit Salzsäure so nennenswerte Mengen von Furol und Methylfurol, dafs auf Methylpentosen mit Sicherheit zu schliefsen war. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **24**. 239—48. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.) HAEFCKE.

Siegfried Ruhemann und **H. E. Stapleton**, *Die Bildung heterocyklischer Verbindungen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 547.) Zur Darst. des

Diphenylpyrimidons erhitzt man je 1 Mol. Benzamidin und Phenylpropiolsäureester 2—3 Stdn. auf 100° und versetzt dann mit W. Vom Benzalphenylglyoxalidon läßt es sich durch konz. Salzsäure trennen, in der sich beide lösen, das Glyoxalidon aber sogleich wieder ausgeschieden wird, oder durch rauchende Salpetersäure, die das Glyoxalidon zerstört. Es ist identisch mit der schon bekannten Verb. von PINNER, da es dasselbe Bromderivat $C_{18}H_{11}ON_2Br$ vom F. 297—298° liefert. *Benzalthiohydantoïn* entsteht beim Mischen alkoh. Lsgg. von Natriumäthylat und Thioharnstoff mit Phenylpropiolsäureester. Gelbes Krystallpulver aus Eg. Zers. sich bei 280—300° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Beim Kochen mit starker Kalilauge liefert es α-Hydroxyzimmtsäure. *Benzalimidohydantoïn* entsteht analog aus Guanidinthiocyanat. Gelbe, mkr. Nadeln aus h. Eg., bei Zusatz von W. F. 295° unter Zers. Das Chlorhydrat ist unbeständig. *Chinoxalidonessigsäureäthylester* entsteht beim Mischen einer alkoh. Lsg. von 2 Mol. Natriumäthylat mit je 1 Mol. o-Phenylendiamin und Acetylendicarbonsäureester. Gelbe Nadeln aus A., F. 210°. Beim Kochen mit Kalilauge liefert er Hydroxymethylchinoxalin (Methylchinoxalidon). *2-6-Dihydroxypyridin-3-4-dicarbonsäureester* wird dargestellt, indem man Propylentetracarbonsäureester 3—4 Tage lang unter Umschütteln mit starkem Ammoniak stehen läßt. Farblose Prismen aus h. W., F. 161—162°. (J. Chem. Soc. London **77**. 239—51. März. Cambridge. GONVILLE und CAIU's College.) POSNER.

O. Bocchi, *Einwirkung von Bromoform und Chloroform auf einige Pyrrole.* Im Anschluſs an die Unterss. von CIAMICIAN und Schülern (Gaz. chim. ital. **11**. 300; **16**. 532) hat Vf. Bromoform u. Chloroform auf Homologe des Pyrrols wirken lassen, so auf das $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-, $\alpha\beta_1$-Dimethyl- und das α-Methyl-α_1-phenylpyrrol. Nur das $\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrol lieferte in glatter Rk. das β-Chlor-, bezw. β-Brom-$\alpha\alpha_1$-dimethylpyridin; das $\alpha\beta_1$-Dimethylpyrrol gab mit Bromoform geringe Mengen von zwei isomeren Halogenpyridinen, während α-Methyl-α_1-phenylpyrrol die B. von Pyridinbasen nur am Geruch erkennen lieſs.

Experimenteller Teil. *β-Chlor-$\alpha\alpha_1$-dimethylpyridin.* Zu einer alkoh. Lsg. von Natriumäthylat fügt man $\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrol u. allmählich mittels eines Scheidetrichters Chlf. Die Rk. verläuft entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_9N + 2C_2H_5ONa + CHCl_3 = C_7H_8NCl + 2NaCl + 2C_2H_5OH.$$

Farblose Fl., l. in W. Chlorhydrat der Base, farblose zerflieſsliche Nadeln. Pikrat, $C_{13}H_{11}O_7N_4Cl$. B. Aus dem Chlorhydrat und einer konz. wss. Lsg. von Pikrinsäure. Aus W. gelbe Nadeln, F. 150—151°. Goldsalz, sehr feine Nadeln, F. 131°. Platinsalz, gelbe Nadeln, F. 212°. — *β-Brom-$\alpha\alpha_1$-dimethylpyridin,* durch Einw. von Bromoform auf $\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrol bei Ggw. von Natriumäthylat erhalten, ähnelt sehr dem β-Chlor-$\alpha\alpha_1$-dimethylpyridin. Chlorhydrat, farblose zerflieſsliche Nadeln. Pikrat, $C_{13}H_{11}O_7N_4Br$. Aus CH_3OH lange gelbe Nadeln, F. 148°. — Bei der dreitägigen Reduktion einer Lsg. von 2 g. β-Bromlutidin in verd. HCl mittels Zink bildete sich das *$\alpha\alpha_1$-Dimethylpyridin* von LADENBURG u. ROTH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 51), das durch seine Salze (Pikrat, Gold- und Platinsalz) identifiziert wurde. Damit ist die Konstitution der Reaktionsprodd. von $CHCl_3$, bezw. $CHBr_3$ auf $\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrol erwiesen. Die β-Stellung des Halogens im Chlor-, bezw. Bromlutidin ergab sich aus einem Vergleich des $\alpha\alpha_1$-Dimethylchlorpyridins mit dem bereits bekannten, einzig möglichem Isomeren, dem *$\alpha\alpha_1$-Dimethyl-γ-chlorpyridin* von CONRAD und EPSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 164), sowie von MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1327) (F. des Pikrats des γ-Chlorlutidins 166—167°, seines Golddoppelsalzes 154—155°; sein Platinsalz zers. sich bei 238—239°, ohne zu schmelzen). — Bei der Einw. von Bromoform auf $\alpha\beta_1$-Dimethylpyrrol wurde schlieſslich ein *Öl* erhalten, das mit Pikrinsäure zwei verschieden krystallisierende, in Methylalkohol verschieden l. Pikrate, F. 176°, bezw. 170°, lieferte, aber aus Mangel an Material nicht näher unter-

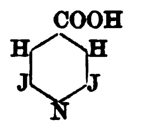
sucht werden konnte. Theoretisch läfst sich die B. von zwei isomeren Bromlutidinen aus dem $\alpha\beta_1$-Dimethylpyrrol durch Einw. von $CHBr_3$ leicht verstehen. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 89—96. 1/3. [Oktober 1899.] Chem. Univ.-Inst. Bologna.) Roth.

George Young und **Ernest Witham**, *C-substituierte Hydroxytriazole*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 474.) Die gleichen C-Derivate des Hydroxytriazols lassen sich entweder durch Oxydation eines Semicarbazons oder durch Kondensation eines aromatischen Aldehyds mit Azodicarbamid erhalten. (Siehe die Gleichungen im kurzen Referat.) Ursprünglich hofften die Vff., durch die zweite Rk. Carbamidohydroxytriazole nud aus diesen durch Elektrolyse isomere Hydroxytriazole zu erhalten, doch wird die Carbamidogruppe stets bei der Rk. abgespalten. *c-Phenylhydroxytriazol*, $C_6H_5\cdot\overset{N\cdot NH}{\overset{\|}{C}\!-\!\!-N}\!>\!COH$ oder $C_6H_5\cdot\overset{NH\cdot N}{\overset{|}{C}\!=\!\!=N}\!>\!COH$. Benzalsemicarbazon wird mit etwas mehr als 1 Mol. Eisenchlorid in alkoh. Lsg. eine Stunde auf 125 bis 130° erhitzt. Krystallinische Schuppen aus A. Es entsteht auch, wenn man Azodicarbamid und Benzaldehyd in molekularem Verhältnis mit Eisenchlorür u. A. eine Stunde auf 130° erhitzt. Das *Acetylderivat* bildet farblose Nadeln u. entsteht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. *c-m-Nitrophenylhydroxytriazol* krystallisiert aus Eg. in mkr. Platten oder Nadeln, ll. in h. A., wl. in W., Ä., Bzl. *c-Styrenylhydroxytriazol*, $C_6H_5\cdot CH : CH\cdot C\overset{N\cdot NH}{\underset{_____N}{<}}\!>\!COH$, entsteht analog aus Cinnamalsemicarbazon (Zimmtaldehydsemicarbazon) und krystallisiert aus A. oder Eg.; swl. in Bzl., unl. in W. oder Ä. Das *Monoacetylderivat* krystallisiert aus verd. A. in weifsen Nadeln, das *Diacetylderivat* ebenso aus verd. A. oder PAe., das *Cinnamalsemicarbazon* aus W. in gelben Platten. (J. Chem. Soc. London **77**. 224—31. März. Sheffield. Univ.-College.) Posner.

W. J. Sell u. **F. W. Dootson**, *Die Chlorderivate des Pyridins. V. Teil. Die Konstitution der Citrazinsäure. Bildung von 2,6-Dichlorpyridin und 2,6-Dijodisonikotinsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 552.) Erhitzt man β-Hydroxyglutaramid, dargestellt durch zweitägiges Stehenlassen von Hydroxyglutarsäureester mit starkem Ammoniak, 3—4 Stdn. mit einem Überschufs von Phosphorpentachlorid, giefst in W. u. destilliert mit Dampf, so krystallisiert aus dem Destillat *Trichlor-2-aminopyridin* vom F. 143—144°. Erhitzt man dasselbe weiter mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid im zugeschm. Rohr auf 220—230° und destilliert wieder mit Dampf, so erhält man *Tetrachloraminopyridin*, $C_5H_2N_2Cl_4$. Lange Nadeln aus A., F. 174—175°, ll. in k. konz. Schwefelsäure. Dieselbe Verb. entsteht, wenn man Chloraminoisonikotinsäure, dargestellt aus Citrazinsäure, 4 Stdn. mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 210—220° erhitzt. Löst man Chloraminoisonikotinsäure in starker Schwefelsäure u. mischt mit Schwefelsäure, die mit nitrosen Gasen gesättigt ist, so erhält man beim Erwärmen auf 100° und Verdünnen *6-Chlor-2-hydroxyisonikotinsäure*, $C_6H_4O_3NCl$, als Nd. Dieselbe ist identisch mit der durch Einw. von Natriumhydrat auf Dichlorisonikotinsäure entstehenden Säure. Erhitzt man dieselbe im Rohr mit starkem Ammoniak 4 Stdn. auf 170—180°, so entsteht *6-Amino-2-hydroxyisonikotinsäure*, $C_6H_6O_3N_2$, wl. in W. und den organischen Lösungsmitteln. Verkohlt, ohne zu schmelzen. Das Ammoniumsalz dissociiert beim Abdampfen der Lsg. — Silbersalz. Gelbliche Nadeln. Bleisalz. Kolloidale, unl. M. Calcium- und Bariumsalz sind l. in W. Erhitzt man diese S. mit einem Überschufs von Phosphorpentachlorid einige Stunden auf 230—240°, so entsteht das oben beschriebene Tetrachloraminopyridin.

Löst man Dichlorisonikotinsäure in warmer rauchender Jodwasserstoffsäure und

kocht $^1/_2$ Stde., so fällt beim Verdünnen *2,6-Dijodisonikotinsäure* von nebenstehender



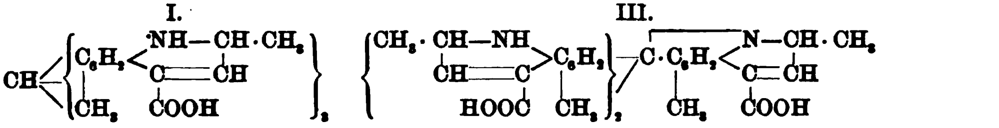
Zus. Krystalle aus verd. A. vom F. 195—196°. Das Ammoniumsalz krystallisiert in langen Nadeln, wl. in k. W. — Calciumsalz, wl. in sd. W. — Barium- und Bleisalz. Kolloidale MM. — Eisensalz, unl. gelbes Pulver. — Cuprosalz. Blaue Nadeln aus W. — Kadmium- und Goldsalz, ll. in h., fast unl. in k. W.

Setzt man zu einer Lsg. der Dichlorisonikotinsäure in Ammoniak Silbernitrat, so erhält man ein schönes, krystallinisches Silbersalz, das sich aus W. umkrystallisieren läfst. Erhitzt man dasselbe vorsichtig in einem Kohlensäurestrom, so erhält man ein faseriges Sublimat, das sich als 2,6-Dichlorpyridin erwies. Farblose Schuppen aus verd. A., F. 87—88°. (J. Chem. Soc. London **77**. 233—39. März. Cambridge. Chem. Univ.-Lab.) POSNER.

Hjalmar Wikander, *Über einige neue Derivate des o-p-ana-Trimethylchinolins.* Die schon von BEHREND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 376) beschriebene Base wird vorteilhaft wie folgt dargestellt: Zu einer Mischung von 55 g Pseudocumidin, 25 g Nitrobenzol und 120 g Glycerin läfst man unter Umschütteln 150 g konz. Schwefelsäure langsam zufliefsen und erhitzt zunächst bis zum Eintritt der Rk., dann noch 8 Stdn. — *Jodmethylat*, $C_9H_4(CH_3)_3N(CH_3)\cdot J$. Gelbe, prismatische Säulen u. Nadeln aus W.; F. 208—209° unter Zers. — *Dichromatmethylat*, $[C_9H_4(CH_3)_3N(CH_3)]_2Cr_2O_7$. Aus der wss. Lsg. des Jodids durch $K_2Cr_2O_7$ fällbar; gelbe, glänzende Nädelchen aus W.; die sich bei 206° bräunen und bei 216° explodieren. — Chlormethylat, $C_9H_4\cdot(CH_3)_3N(CH_3)\cdot Cl + 1^1/_2 H_2O$. Bläulich-grünstichige Prismen aus A. + Ä., die bei 82° erweichen und bei 135° schm.; sll. in W., A.; die wss. Lsg. fluoresziert blau. — Mit Brom vereinigt sich das o-p-ana-Trimethylchinolin in Eg. zu einem ziemlich luftbeständigen Dibromid; dunkelgelbe Nadeln aus Eg., die beim Erhitzen unter Abgabe von HBr weifs werden, sich oberhalb 200° grau und dann schwarz färben. — Durch Sn + konz. Salzsäure wird die Base zum *o-p-ana-Trimethyltetrahydrochinolin*, $C_9H_8(CH_3)_3N$, reduziert; dickflüssiges, stark riechendes Öl, das in der Kältemischung erstarrt, sich aber bei Zimmertemperatur wieder verflüssigt; Kp. 287—290°. — Beim Einleiten von HCl-Gas in die eisgekühlte äther. Lsg. scheidet sich das Chlorhydrat, $C_9H_8(CH_3)_3N\cdot HCl$, in verfilzten Nädelchen ab, die sich bei 218° gelbbraun färben, bei 230° erweichen und unter Zers. bei 238—239° schm.; zll. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 646—48. 12/3. [Februar.] Lab. von NIETZKI. Basel.) STELZNER.

O. Doebner, *Über Glauconinsäuren.* II. Mitteilung. (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 686; C. **98**. I. 1192.) Mit **E. Bischkopff**, *Über p-Methylglauconinsäure und p-Methoxylglauconinsäure.* Eine Mischung von 100 g Brenztraubensäure und 61 g p-Toluidin wurde in 150 g absol. A. bis zum Aufhören der CO_2-Entw. erwärmt, dann wurden 60 g 40%ig. Formaldehydlsg. allmählich eingetragen und nach Zugabe von 150 ccm absol. A. bis zur Beendigung der erneuten CO_2-Abspaltung erhitzt; die *Hydro-p-methylglauconinsäure* (I.) krystallisierte aus absol.

I. III.



A. in farblosen Nadeln oder Prismen; F. 272°; unl. in Ä., Aceton, PAe., Bzl., $CHCl_3$; l. in h. W., A., Eg., Alkalien und Alkalicarbonaten; heifse konz. Salzsäure l. unter Zers. — Durch Erhitzen mit Natronkalk spaltet sich die S. in CO_2 und *Dihydro-p-methylchinaldin* (II.), welches auch durch Dest. des salzsauren p-Methylchinaldins

über Zinkstaub (DOEBNER, v. MILLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2470) gewonnen wurde; braunes, bei 262—264° siedendes Öl von intensivem Anisgeruch. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{11}N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbrote Nadeln, die sich in der Wärme u. am Licht zers. — Pikrat. Goldgelbe Nadeln; F. 153°. — Durch Oxydation mit alkal. Formaldehyd- oder besser Ferricyankaliumlsg. wird die Hydrosäure I. zur *p-Methylglauconinsäure* (III.) oxydiert; dunkelblaue, in W. unl., in Eg. mit blauer Farbe l. Flocken. — K- und Na-Salz. Haarfeine, blaue, metallglänzende Nadeln, in h. W. mit violetter, in A. mit rein blauer Farbe l. — Ba- und Al-Salz. Dunkelblaue Ndd. — *p-Methoxyhydroglauconinsäure* (IV.) aus p-Anisidin, Brenztraubensäure und Formalin; Nadeln

$$\text{II.}\ CH_3\cdot C_6H_3{<}\begin{array}{l}NH-CH\cdot CH_3\\ CH=\overset{|}{C}H\end{array}\qquad \text{IV.}\ CH\left\{CH_2O\cdot C_6H_3{<}\begin{array}{l}NH\text{———}CH\cdot CH_3\\ C(COOH):\overset{|}{C}H\end{array}\right\}_2$$

aus A.; F. 228—230° unter Zers. — Die durch Oxydation gewonnene *p-Methoxyglauconinsäure*, $C_{27}H_{22}O_8N_2$, schied sich in blauen Flocken ab; die Alkalisalze krystallisierten in blauen, kupferglänzenden Nadeln, die in h. W. und A. mit blauroter Fluorescenz ll. waren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 677—80. 12/3. [Dezember 1899.] Chem. Inst. d. Univ. Halle a. S.) STELZNER.

A. Piccinini, *Über die optischen Eigenschaften der Granatan- und Tropankerne.* (Gaz. chim ital. **30**. I. 125—29. — C. **1900**. I. 140.) ROTH.

Emerique Charles Szarvasy, *Elektrolytische Darstellung von Indulinfarbstoffen.* (J. Chem. Soc. London **77**. 207—12. — C. **99**. II. 1113.) POSNER.

H. v. Pechmann und **Wilhelm Bauer**, *Über das benachbarte Dihydrotetrazin (Osotetrazin).* Wie v. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem Ges. **21**. 2157; C. **88**. 1336) gezeigt hat, lassen sich Verbb., wie das Diphenylosazon (I.), durch Oxydation der NH-Gruppen in gefärbte cyklische Substanzen, z. B. II., überführen, welche seinerzeit als Osotetrazone bezeichnet wurden, jetzt aber, in Übereinstimmung mit BRÜHL, „*Osotetrazine*“ genannt werden sollen. — Verss., durch Aboxydation derartiger Körper zum

$$\text{I.}\ \begin{array}{l}HC{=}N-NH\cdot C_6H_5\\ H\overset{|}{C}{=}N-NH\cdot C_6H_5\end{array}\qquad \text{II.}\ \begin{array}{l}HC{=}N-N\cdot C_6H_5\\ H\overset{|}{C}{=}N-\overset{|}{N}\cdot C_6H_5\end{array}\qquad \text{III.}\ \begin{array}{l}HC{=}N-N\\ H\overset{|}{C}{=}N-\overset{\|}{N}\end{array}$$

einfachsten benachbarten Dihydrotetrazin oder Tetrazin selbst (III.) zu gelangen, sind inzwischen von H. AUDEN (Dissertat. Tübingen 1897) unternommen worden, jedoch ohne Erfolg geblieben. — Für derartige Zwecke wurden dargestellt: *Methyldi-p-äthoxydiphenylosotetrazin* (IV.), bordeauxrote Nadeln, F. 116°. — Aus 1,2,5-Hydrazinsalicylsäure u. Methylglyoxal, bezw. Acetylpropionyl: *Methylglyoxalsalicylsäureosazon* (gelbes Krystallpulver, F. 192°) und *Acetylpropionylsalicylsäureosazon* (gelbes Pulver, F. 202°). — *p-Dioxydiphenylosazon des Diacetyls.* Blättchen, F. 178°. — Bessere Resultate dürften sich mit dem *Dimethylosotetrazin* (V.) erzielen lassen, das von den

$$\underset{\text{IV.}}{\begin{array}{l}HC{=}N-N\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5\\ CH_3\cdot\overset{|}{C}{=}N-\overset{|}{N}\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5\end{array}}\qquad \underset{\text{V.}}{\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=}N-NH\\ CH_3\cdot\overset{|}{C}{=}N-\overset{|}{N}H\end{array}}\qquad \underset{\text{VI.}}{\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=}N-N\cdot CO\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot\overset{|}{C}{=}N-\overset{|}{N}\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array}}$$

Vff. auf folgendem Wege gewonnen wurde: Das *Dibenzoylosazon des Diacetyls*, $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Blättchen, F. 286—287°), läßt sich in alkal. Lsg. mittels Ferricyankalium zum *Dimethyldibenzoylosotetrazin* (VI.; Nadeln, F. 140°) oxydieren; letzteres geht unter der Einw. von Salzsäure in *Dimethylmonobenzoylosotetrazin* (Warzen, F. 95°) und dann in das Dimethylosotetrazin (V.) über. Das aus seinem schön krystallisierten Chlorhydrat durch Ag_2O in Freiheit gesetzte Tetrazin scheidet sich aus Bzl. + Lg. in Blättchen ab, die bei 95° schm. und,

rasch erhitzt, verpuffen; der Dampf riecht schwach alkaloidartig; sll. in W., ll. in den meisten organischen Solvenzien; die neutral reagierende wss. Lsg. wird von $FeCl_3$ gelbrot gefärbt, reduziert FEHLING'sche Fl. und ammoniakal. Ag-Lsg. beim Kochen und giebt mit $AgNO_3$ nach einiger Zeit farblose Nadeln. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nädelchen aus h. W., F. 146—147°. — $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4 oxydieren das Tetrazin schon in der Kälte unter lebhafter Gasentw. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 644—46. 12/3. [22/2.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

Gino Pollacci, *Über die Gegenwart von Formaldehyd in den Pflanzen.* (Vorläufige Mitteilung.) (Extr. aus Atti dell' Ist. Bot. dell' Universita di Pavia; Sep. vom Vf. — C. **99**. II. 881.) ROTH.

F. Jadin, *Die Verbreitung des Myrosins und Gummis bei der Gattung Moringa.* In der Moringa pterygosperma werden überall verbreitet Fermentzellen gefunden, welche das Ferment Myrosin enthalten. — Zerschneidet man einen Stamm quer, so beobachtet man in der Mitte des Markes einen Kanal, welcher zur Sekretion des Gummis dient. In der Regel ist nur ein solcher Kanal vorhanden, mitunter zweigt sich von diesem gabelförmig ein zweiter ab. Solche Kanäle beobachtet man nur in den Stämmen, bisweilen auch in den Blattstielen, niemals aber in den Blütenstengeln. Andere Gummi sezernierende Zellen konnten nicht aufgefunden werden. (C. r. d. l'Acad des sciences **130**. 733—35. [12/3.*].) SIEGFRIED.

G. M. Tucker und **B. Tollens**, *Über den Gehalt der Platanenblätter an Nährstoffen und die Wanderung dieser Nährstoffe beim Wachsen u. Absterben der Blätter.* Man nimmt allgemein an, daſs im Herbst beim Absterben der Blätter die besonders wertvollen Bestandteile derselben, K_2O, P_2O_5 u. N, in den Stamm oder in die Äste, bezw. in das Holz der Zweige zurückwandern, SiO_2 und CaO dagegen nicht, so daſs in abgestorbenen Blättern sich diese letzteren in groſsen Mengen vorfinden müssen, während K_2O und P_2O_5 nur in geringer Menge zugegen sind. WEHMER (Landw. Jahrbb. **21**. 513) machte zuerst darauf aufmerksam, daſs das Verschwinden von K_2O und P_2O_5 aus den Blättern auch auf Auswaschung durch den Regen zurückgeführt werden könnte, weil die Bestandteile absterbender Zellen dem Auswaschen nur geringen Widerstand entgegensetzen. Vff. prüften diese Verhältnisse an einem Platanenbaum (Platanus occidentalis) des Versuchsgartens in Göttingen, indem sie 500 Blätter in Zwischenräumen von etwa drei Wochen während des Sommers und Herbstes 1898 bis zum Absterben der Blätter wogen, trockneten und analysierten. Gegen Ende des Sommers wurde ein Teil des Baumes vor Regen geschützt. Andere Teile des Baumes blieben dagegen frei, um zur selben Zeit auch dem Regen ausgesetzte Blätter entnehmen zu können. In dem Material wurden festgestellt: a. Gesamtgehalt an Aschenbestandteilen, deren Abnahme und Zunahme; — b. der Gehalt an einzelnen Aschenbestandteilen u. auch an N, u. zwar wurden alle diese Bestandteile sowohl auf Prozente des Blattgewichtes als auch auf die jeweilig abgepflückten 500 Blätter, sowie auf gleiche Oberflächengröſsen (5000 qcm) berechnet. Bezüglich der Beschreibung und Gewinnung des Untersuchungsmaterials, der Behandlung der Blätter, der Zerkleinerung und Gewichtsbestimmung der Blätter, Verbrennung der Blätter, Bestimmung der Roh- und Reinasche, sowie der Bestimmungsmethoden und Resultate sei auf die Originalarbeit verwiesen. An allgemeinen Schlüssen sind aus den Ergebnissen folgende zu ziehen:

Die Trockengewichte von 500 Blättern haben bis zum Absterben zu- und dann abgenommen. Der Gehalt von 500 Blättern an Reinasche hat bis zum Absterben

zugenommen, dann wenig abgenommen; desgleichen SiO_2 und CaO. SO_3 hat sich bis zuletzt vermehrt, im ganzen auf ihr dreifaches Gewicht. Cl desgleichen. Die Phosphorsäure von 500 Blättern hat sich bis zum 7. September kaum vermehrt, um sich später auf weniger als die Hälfte zu vermindern; K_2O desgleichen. N hat sich von Anfang bis zu Ende konstant vermindert, und zwar auf weniger als $^1/_4$. Vff. haben durch ihre Verss. bewiesen, daſs in der That eine Auswanderung von P_2O_5, K_2O und N aus den Blättern stattfindet, aber wohin diese Bestandteile gewandert sind, läſst sich aus den erhaltenen Resultaten schwer mit Gewiſsheit feststellen. Entweder hat die Auswanderung aufwärts in die jungen, neu gebildeten Blätter, in denen groſse Mengen von P_2O_5, K_2O und N gefunden wurden, oder abwärts in den Stamm stattgefunden. Vff. neigen mehr zu der ersteren Auffassung, da die andere Annahme einen von den Blättern in den Stamm, also einen niedergehenden Flüssigkeitsstrom, voraussetzt, der in der Zeit des Absterbens der Blätter wahrscheinlich geringer ist, als zur Zeit der lebhaften Vegetation der Blätter. Vff. haben jedenfalls sehr wahrscheinlich gemacht, daſs dem Zurückwandern in den Stamm oder in das Holz der Zweige keine solche Wichtigkeit beizumessen ist, wie dies bis jetzt meistens geschieht. Die Unters. der „gedeckten“ und „nicht gedeckten“ Blätter ergab, daſs von einer groſsen Wirkung des Auswaschens der Nährstoffe aus den Blättern durch den Regen nicht die Rede sein kann. Die immer auftretenden, jedoch im ganzen nicht bedeutenden Differenzen bewegten sich bald in positivem, bald in negativem Sinne. (J. f. Landw. **48.** 39—63. Göttingen. Agrikult.-chem. Lab. d. Univ.) HAEFCKE.

Em. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Die Reservekohlehydrate der Samen von Luzerne und Foenum graecum.* Das Albumin dieser Samen läſst sich mechanisch schlecht isolieren, Vff. haben daher das Verf. von MÜNTZ (Ann. Chim. Phys. [5] **26.** 121; C. **82.** 298. 485) zur Gewinnung benutzt. Die mit den isolierten Prodd. angestellten Unterss. ergaben folgende Resultate: Die Reservekohlehydrate der Samen von Foenum graecum und Luzerne sind wie die des Johannisbrotsamens *Mannogalaktane.* Diese Kohlehydrate der beiden Samen sind durch ihre Zus. und ihre Eigenschaften verschieden. Das aus Luzerne gewonnene Mannogalaktan ist ein weiſses Pulver, $[\alpha]_D = +84{,}26^0$, bläht sich bei Einw. von W. zuerst auf u. geht dann langsam in Lsg. Bei der Hydrolyse von 2,416 g mit verd. H_2SO_4 wurden 1,223 g Mannose und 1,178 g Galaktose erhalten. — Das aus Foenum graecum gewonnene Mannogalaktan ist ein weiſses, rechtsdrehendes Pulver, welches weniger ll. in W. ist, als das obige Produkt. Bei der Hydrolyse von 2,51 g mit verd. H_2SO_4 entstanden 1,249 g Mannose u. 0,978 g Galaktose. Beide Mannogalaktane werden durch Seminase unter B. von assimilierbaren, reduzierenden Zuckern hydrolysiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130.** 731—33. [12/3.*].) HESSE.

Gino Pollacci, *Über die Assimilation durch das Chlorophyll.* Die grünen Organe der Pflanzen, welche im Sonnenlicht wachsen, geben die SCHIFF'sche Aldehydrk., die Färbung von fuchsinschwefliger S. Diese Rk. geben nicht die Pilze. Werden die Pflanzen längere Zeit im Dunklen oder in einer kohlensäurefreien Atmosphäre gehalten, so geben sie die SCHIFF'sche Rk. nicht mehr. Wird der durch Auspressen von Pflanzen, welche unter gewöhnlichen Bedingungen am Sonnenlicht gestanden haben, erhaltene Saft destilliert, so giebt das Destillat alle Rkk. des Formaldehyds. In den chlorophyllhaltigen Pflanzen wird also bei Ggw. von Kohlensäure u. Sonnenlicht Formaldehyd gebildet. (Atti Istituto Botanico die Pavia. **7.** Oktober 1899. Pavia. Pflanzenphysiologisches Lab. des botan. Institutes.) SIEGFRIED.

G. André, *Bemerkungen über die Umwandlungen der organischen Substanz während der Keimung.* Gleichzeitig mit den Mineralsubstanzen (vgl. S. 305) ändert sich auch die organische Substanz bei der Keimung. Die vom Vf. bei der Unters.

dieser Erscheinung erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

		Gewicht der Trockensubstanz bei 110°	Gesamtstickstoff	Asparagin	Löslicher Amidstickstoff inkl. derjenige des Asparagins	Kohlehydrate, l. in Wasser	Stärke und verzuckerbare Cellulose	Unl. Cellulose
		g	g	g	g	g	g	g
Zweite Serie	26/5. 1899: 100 Samenkörner	111,75	3,52	0,69	0,59	—	—	—
	1. 2/6. „ 100 Pflänzchen	109,81	3,55	1,17	0,91	—	—	—
	2. 5/6. „ 100 „	102,43	3,49	2,07	1,33	—	—	—
	3. 8/6. „ 100 „	88,89	3,54	1,87	1,64	—	—	—
	4. 13/6. „ 100 „	97,50	3,82	1,23	1,30	—	—	—
	5. 20/6. „ 100 „	147,00	5,29	1,02	1,52	—	—	—
Dritte Serie	26/6. 1899: 100 Samenkörner	116,95	3,61	1,03	0,85	7,63	62,07	8,20
	1. 3/7. „ 100 Pflänzchen	98,50	3,47	0,99	1,22	4,85	53,84	6,86
	2. 5/7. „ 100 „	99,71	3,64	1,28	1,48	5,51	52,40	8,81
	3. 8/7. „ 100 „	84,34	3,41	2,00	1,96	4,81	34,49	10,77
	4. 11/7. „ 100 „	77,89	3,47	1,54	1,68	5,87	20,18	10,02
	5. 15/7. „ 100 „	105,66	4,56	1,39	1,88	4,64	16,40	16,50
	6. 19/7. „ 100 „	133,55	5,97	1,73	2,34	4,63	14,61	23,66
Vierte Serie	29/8. 1899: 100 Samenkörner	109,12	4,25	0,65	1,07	8,45	49,64	7,60
	1. 6/9. „ 100 Pflänzchen	96,06	4,06	1,26	1,43	2,98	44,17	8,25
	2. 8/9. „ 100 „	85,79	3,97	1,96	2,05	1,91	28,78	9,46
	3. 13/9. „ 100 „	78,69	3,95	2,87	2,18	2,23	17,86	10,70
	4. 18/9. „ 100 „	96,00	4,39	2,47	2,19	2,69	16,77	14,30
	5. 20/9. „ 100 „	99,68	4,79	2,35	2,37	1,56	15,46	15,13
	6. 25/9. „ 100 „	137,27	5,62	2,10	2,63	8,50	24,07	20,49

Diese erhaltenen Resultate bespricht Vf. eingehender (vgl. Original). (C. r. d. l'Acad. des sciences **130.** 728—30. [12/3.*] College de France.) HESSE.

Adolf Mayer, *Über die Verteilung der diastatischen Enzyme in der Kartoffelpflanze.* Nach den bestehenden Hypothesen über die Wanderung des Stärkemehls durch die Pflanze darf in der sich bildenden Kartoffelknolle keine Diastase anwesend sein, wohl aber in den Blättern der dazu gehörigen, in intensiver Produktion sich befindenden Pflanze. Umgekehrt müssen alte, auskeimende Knollen viel diastatisches Enzym enthalten, und ebenso werden die Sprossen, in welchen das aufgelöste Kohlehydrat sich fortbewegt, und in welchen nur sehr vorübergehende Stärkedepots zustandekommen, arm daran sein müssen. Vf. untersuchte nun: 1. alte angekeimte Kartoffeln; — 2. die dazu gehörigen Sprossen; — 3. alte Setzkartoffel vom freien Felde; — 4. dazu gehörige ganz junge Kartoffeln; — 5. dazu gehörige oberirdische Stengelteile; — 6. dazu gehörige Blätter. Je 100 g dieser sechs verschiedenen Teile wurden mit Sand fein gerieben, ausgepreſst, der Preſsrückstand mit W. gewaschen. Das gesamte Filtrat wurde bei $\pm$ 60° eingeengt, mit dem vierfachen Volum A. niedergeschlagen, der sehr verschieden gefärbte u. verschieden voluminöse Nd. in W. aufgelöst u. auf das Volum des ursprünglichen Organs gebracht u. dann für die Verss. verwendet. In Fl. 1 u. dann in Fl. 6 wurde die Ggw. der weitaus meisten Diastase festgestellt: dann folgte nach einem groſsen Zwischenraum Fl. 2, während der Diastasegehalt von Fll. 3, 4, 5 sehr gering oder gleich Null war. Genaue quantitative

Feststellungen wurden nicht vorgenommen. Gerade die beiden Organe, aus denen Wanderung erfolgt, 1 u. 6, zeigten sich aufser allem Vergleich am reichsten an diastatischen Enzymen, während die jungen Knollen, 4, aufserordentlich arm an denselben erschienen. Ebenso arm wie diese erschienen die alten Knollen vom freien Felde, 3, was nicht befremden kann, da dieselben in einem Stadium dem Boden entnommen waren, in welchem die Pflanze schon vollständig entwickelt war u. ihrerseits Kohlenhydrate produzierte, wo also wohl die Auswanderung aus den Mutterknollen sistiert war. — Ein analoger zur selben Zeit mit Zuckerrüben angestellter Vers. ergab das Resultat, dafs alle Organe frei von einem invertinartigen Enzym waren. Dies darf nicht befremden, da ja die wandernden Monosaccharide im Blatte nicht aus Rohrzucker entstanden zu sein brauchen, im Gegenteil auch die ganze Rübe in der Wurzel stets mehr Rohrzucker enthält als in den Blattteilen. — Bei einem Vers. mit reifendem Hafer wurde im reifen Hafer handgreiflich mehr diastatisches Enzym gefunden als in den halbreifen Ähren. (J. f. Landw. **48**. 67—70. [Juli 1899.] Wageningen. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Ernst Erdmann, *Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe*. In Erwiderung auf die Erklärung von A. HESSE (Seite 728) stellt der Verfasser fest, dafs die Veröffentlichung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1217; C. **99**. I. 1247), durch welche von ihm und seinem Bruder mit voller Bestimmtheit auf das V. eines Pyrrolderivates in dem Pommeranzenöl unreifer Früchte hingewiesen worden ist, vom 20/4. 1899 datiert, während die Auffindung von Indol im äther. Jasminblütenöl von A. HESSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2612; C. **99**. II. 994) am 1/10. 1899 der Öffentlichkeit übergeben wurde. Weiter habe Vf. das V. von Anthranilsäuremethylester im Jasminöl bereits auf der letzten Naturforscherversammlung in München, also vor der HESSE'schen Publikation (l. c.) mitgeteilt (vgl. nachstehendes Ref.). (Z. f. angew. Ch. **1900**. 270. 13/3. [März.] Halle a. S.) DÜSTERBEHN.

A. Hesse, *Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe*. Auf die Entgegnung von ERNST ERDMANN (s. vorst. Ref.) erwidernd, verzichtet Vf. auf die Weiterführung des Prioritätsstreites mit dem genannten Autor unter Aufrechterhaltung seiner (Vf.'s) Prioritätsansprüche. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 270—71. 13/3. [März.] Leipzig.) DÜSTERBEHN.

Max Oker-Blom, *Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung. II. Mitteilung*. In seiner ersten Mitteilung (PFLÜGER's Arch. **79**. 111; C. **1900**. I. 481) hat Vf. gezeigt, dafs die elektrische Leitfähigkeit des Blutes nicht einfach proportional dessen Serumgehalte ist, sondern von der Ggw. der Blutkörperchen, welche selbst an der Elektrizitätsleitung kaum Teil nehmen, beeinflufst wird. Vf. hat deshalb Verss. über die Leitfähigkeit mit Lsgg., in denen nicht leitende Körperchen suspendiert waren, angestellt. Ähnliche Verss. hat TIETZEN-HENNIG (WIEDEMANN's Ann. **35**. 467) ausgeführt, deren Resultate mit der Formel von MAXWELL nicht übereinstimmten. Ist λ, das Volum der leitenden Substanz, dividiert durch das Gesamtvolum $\lambda + l$, wo l das Volum der nicht leitenden Substanz ist, von Eins nicht sehr verschieden $= v$, so ist nach MAXWELL das spezifische Leitungsvermögen des Präparates $k = \frac{k' 2 v}{3 - v}$, wenn k' die Leitfähigkeit der leitenden Lsg. bedeutet. Die Verss. TIETZEN-HENNIG's sind jedoch nicht beweiskräftig, da damals keine genauen Mefsmethoden zur Verfügung standen.

Es ergab sich, dafs die Beeinflussung der Leitfähigkeit einer Lsg. durch nichtleitende suspendierte Körperchen von der Leitfähigkeit der Lsg. u. der Körpergröfse der suspendierten Partikeln innerhalb gewisser Grenzen unabhängig, aber von der Menge u. Anordnung derselben abhängig ist. Bedeutet λ die Leitfähigkeit der Lsg.,

λ' die der Mischung bei gleichmäßsiger Verteilung des suspendierten Körpers, l die Volumprozente der Lsg. u. n die des nichtleitenden Körpers, und sind k u. k' Konstanten, die positive und negative Werte haben können und von der Form der suspendierten Körperchen abzuhängen scheinen, so ist:

$$\lambda' = \lambda\left(\frac{\sqrt[3]{l}}{\sqrt{l^{2}/_{3} + n^{2}/_{3}}} + k\right) \text{ oder einfacher: } \lambda' = \lambda\left(\frac{1}{\sqrt{1 + 2n}} + k'\right).$$

Dieses Gesetz findet bei dem Blute Anwendung, in dem die Blutkörperchen die nichtleitenden suspendierten Körperchen sind. Deshalb ist die Beeinflussung der Leitfähigkeit des Serums durch die suspendierten Blutkörperchen von der Leitfähigkeit des Serums u. der Gröfse der einzelnen Blutkörperchen unabhängig. (PFLÜGER's Arch. **79**. 510—33. 12/3. Willmanstrand [Finnland].) SIEGFRIED.

A. Charrin und **A. Guillemonat**, *Das Leberglykogen während der Schwangerschaft.* Bei graviden Meerschweinchen wurde in den meisten Fällen mehr Glykogen in der Leber gefunden, als bei nicht graviden. Diese Glykogenansammlung ist namentlich stark, wenn Traubenzucker zugeführt wird. Der prozentuarische Glykogengehalt der Leber nimmt gegen das Ende der Schwangerschaft stetig zu. Es scheint also im schwangeren Organismus ein sehr geringer Zuckerverbrauch stattzufinden. Vielleicht wird das Glykogen im erhöhten Mafse angesammelt, um dann bei Beginn der Milchabsonderung verbraucht zu werden. — Mit dem geringeren Vermögen, den Traubenzucker zu verbrennen, steht auch die Beobachtung, dafs im Harne Schwangerer leicht Zucker auftritt, im Einklang. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 673—75.) SIEGFRIED.

Ad. Oswald, *Was wissen wir über die Chemie und die Physiologie der Schilddrüse?* Vf. weist die Behauptung BLUM's (PFLÜGER's Arch. **77**. 70; C. **99**. II. 672), dafs das Thyreoglobulin des Vf.'s kein einheitlicher Körper sei, zurück. Nach BLUM liefert die Schilddrüse überhaupt kein jodhaltiges Sekret, da anderenfalls Jod, aus den Zersetzungsprodd. der jodhaltigen Schilddrüsensubstanz herrührend, in den Exkreten gefunden werden müfste. Demgegenüber macht Vf. geltend, dafs organisch gebundenes Jod, speziell in Form von Thyreoglobulin, in physiologischen Mengen eingegeben, aus dem Organismus wenigstens nicht quantitativ ausgeschieden wird. Vor allem stützt sich BLUM auf den Umstand, dafs in den Lymphbahnen, in die sich das Sekret der Schilddrüse ergiefst, kein Jod nachweisbar sei. Die Mengen der ausgeschiedenen Jodsubstanz sind jedoch so gering, dafs sie sich dem Nachweise sehr wohl entziehen können. (PFLÜGER's Arch. **79**. 450—60. 12/3.) SIEGFRIED.

C. Schuyten, *Beitrag zur Kenntnis von der Chemie des Magens.* Nach Vf. ist für freie Fettsäuren am empfindlichsten Kongorot, dann Tropäolin 00, Phloroglucin-Vanillin u. am wenigsten empfindlich die Rk. von Boas, Resorcin u. Zucker. Deshalb ist die Rk. von Boas am geeignetsten zum Nachweis von freier Salzsäure. Die untersuchten SS. ordnen sich nach dem Grade ihrer Einw. auf die genannten Reagenzien wie folgt: Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Buttersäure.

Um zu entscheiden, ob Fettsäuren oder Kohlensäure durch Massenwirkung aus Chlornatrium Salzsäure frei machen können, wodurch die B. der freien Salzsäure im Magen in der Regel erklärt wird, hat Vf. mehrere Verss. angestellt, aus denen er schliefst, dafs eine solche B. von Salzsäure aus Chlornatrium nicht stattfinden kann. So leitet er durch eine wss. Lsg. von Chlornatrium während 6 Stdn. einen Kohlensäurestrom u. kann in vorgelegter Lsg. von Silbernitrat kein Chlorsilber nachweisen. Ferner findet er, dafs ein Zusatz von Chlornatrium oder Chlorkalium die Wirksam-

keit von Lsgg. der Fettsäuren auf die oben genannten Farbenreagenzien nicht erhöht. Auch beim Erwärmen der Lsgg. von Chlornatrium mit überschüssigen Fettsäuren war die B. von Salzsäure nicht nachweisbar. (Bull. Acad. roy. Belgique **1899**. 776 bis 788. 16/12.* [Juli] 1899. Auvers. Privatlab.) Siegfried.

Rudolf Rosemann, *Über die angebliche eiweifssparende Wirkung des Alkohols. Eine kritische Besprechung der Arbeit von Th. R. Offer: Inwiefern ist Alkohol ein Eiweifssparer?* (Wien. klin. Wchschr. **12**. 41.) Vf. weist nach, dafs er im Gegensatz zu den Behauptungen Offer's ausdrücklich ausgesprochen hat, dafs der A. als Nahrungsstoff aufzufassen ist, der zwar nicht Eiweifs, aber Fett spart. Er ist deshalb minderwertiger als Fett, da dieses Eiweifs spart. Ferner macht Vf. auf wesentliche Mängel in dem Vers. Offer's aufmerksam, durch die die von Offer gezogenen Schlüsse wertlos würden. (Pflüger's Arch. **79**. 461—83. 12/3. Greifswald. Physiol. Institut.) Siegfried.

Ferd. Blumenthal, *Über Sidonal, ein neues Gichtmittel.* Nach Weiss ist die Chinasäure im stande, die B. der Harnsäure im Organismus zu hemmen und so die Gicht zu verhüten. Von der Fabrik Jaffé u. Darmstädter-Berlin wird eine Verb. der Chinasäure mit Piperazin dargestellt, welche gleichzeitig einen die Neubildung der Harnsäure verhindernden und einen diese S. lösenden Bestandteil enthält. Bei täglicher Einnahme von 5—8 g dieses Präparates, das den Namen Sidonal erhielt, liefs sich nach den vom Vf. u. Lewin ausgeführten Verss. die tägliche Harnsäurebildung u. -ausscheidung um 40—50 °/₀ herabsetzen. An Stelle der Harnsäure trifft man dann im Harn eine andere, ll. S., die Hippursäure. (Med. Woche **1900**. 80—82. [5/3.*] Ver. f. inn. Med. Berlin.) Proskauer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Thoms, *Über die Rauchprodukte des Tabaks.* Die Ergebnisse der neueren Unterss. des Vf.'s über die Rauchprodd. von Tabak stimmen im allgemeinen mit seinen ersten Beobachtungen überein, über die er auf der Naturforscherversammlung in München 1899 berichtet hat. 1. An gesundheitschädlichen Basen gelangen in den Tabakrauch *Nikotin* u. als dessen Spaltungsprodd. das *Pyridin* u. dessen Homologe, ferner ein eigentümliches, wie es scheint, giftig wirkendes *äth. Brenzöl*, das sich erst beim Rauchen bildet, und dessen Unters. noch nicht abgeschlossen ist. — 2. Durch Abänderung in der Aufeinanderfolge der Absorptionsfll. derart, dafs das erste Gefäfs nicht wie früher H_2SO_4, sondern Alkalilauge enthielt, konnte nachgewiesen werden, dafs die Lauge aufser CO_2 und *Buttersäure* auch *Blausäure* aufnimmt. Die Menge der letzteren ist jedoch so gering, dafs sie unter n. Bedingungen einen erheblichen Einflufs auf den menschlichen Organismus nicht ausüben kann. — 3. Das Gleiche gilt von dem beim Verrauchen von Tabak sich bildenden *Kohlenoxyd*. — 4. Beim Verrauchen von Cigarren sammelt sich, je mehr man sich dem Ende der Cigarre nähert, in diesem eine gröfsere Menge Nikotin an, die das 3—4-fache der Nikotinmenge beträgt, welche in dem Tabak der Cigarre ursprünglich vorhanden war. — 5. Von dem in den Tabakrauch gelangenden Nikotin werden ca. 75 °/₀ als solches erhalten, 25 °/₀ werden zers.

Um die Rauchprodd. von Cigarren mit Hilfe des im Original durch eine Fig. erläuterten, nach den Angaben des Vf.'s von P. Altmann, Berlin NW., konstruierten App. untersuchen zu können, genügen 10—15 Cigarren. Der Nikotingehalt derselben wird zuvor in einer Sonderprobe zweckmäfsig nach der Keller'schen Methode (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 145; C. **98**. II. 388) bestimmt. In besonderen Fällen wurde die vom Vf. ausgearbeitete *Kaliumwismutjodidmethode* benutzt, die zugleich beweist,

dafs das Nikotin, bezw. die organischen Basen des Tabaks aus ihren Lsgg. quantitativ durch Kaliumwismutjodidlsg. ausfällbar sind und somit von NH_3 getrennt werden können. 10 g zerschnittener Cigarren werden mit 100 ccm einer 10%ig. H_2SO_4 in einem verschlossenen Gefäfs 24 Stdn. bei mittlerer Temperatur in Berührung gelassen. Von der Mischung werden 50 ccm abfiltriert u. zu diesen ca. 10 ccm Kaliumwismutjodidlsg. (vgl. KRAUT, LIEBIG's Ann. **210**. 310; C. **82**. 181) hinzugesetzt. Der Nd. wird gesammelt, mit wenig W. ausgewaschen, das Filter samt Nd. in einen Cylinder gegeben, mit 20 ccm 15%ig. Natronlauge übergossen u. mit einem Gemisch von je 20 ccm Ä. u. PAe. durchgeschüttelt. Sobald sich die Fll. getrennt haben, entleert man 20 ccm des Ä.-PAe.-Gemisches (= 2,5 g Cigarren) in eine Medizinflasche von ca. 120 ccm Inhalt, fügt je 5 ccm A. u. W., u. 1 Tropfen einer 1%ig. Jodeosinlsg. hinzu u. titriert in der von KELLER vorgeschlagenen Weise. Um den Prozentgehalt an Nikotin zu erhalten, multipliziert man die Anzahl der verbrauchten ccm $^1/_{10}$ n. HCl mit 0,0162 u. darauf mit 40. Die Blausäure bestimmt man als Berlinerblau, die Pyridinbasen durch $PtCl_4$; die Trennung des Nikotins von den Pyridinbasen u. dem NH_3 wird durch Dest. der essigsauren Lsg. mit Wasserdampf bewirkt, wobei Nikotin und NH_3 im Destillationskolben zurückbleiben. Die Trennung der beiden letzteren erfolgt nach dem oben angegebenen Verf. Wegen der Einzelheiten vergleiche das Original.

Eine derartige Unters. der Patentcigarren von HERMANN OTTO WENDT, Bremen, in denen nach dem Verf. von GEROLD, Halle, das Nikotin konserviert u. unschädlich gemacht sein soll, ergab, dafs beim Verrauchen dieser Cigarren das Nikotin trotz seiner „Konservierung" zum gröfsten Teil, in annäherd dem gleichen Verhältnis, wie bei anderen Cigarrensorten, unzers. in den Rauch gelangt. Dieses Nikotin zeigte die gleichen chemischen und physiologischen Eigenschaften, wie solches aus nicht präparierten Cigarren. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **10**. 19—31. 6/3. [11/1.*] Berlin. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

R. Reinmann, *Untersuchungen über die Ursachen des Ranzigwerdens der Butter.* Vf. stellt an den Anfang seiner Arbeit die Litteratur, welche die Ursache des Ranzigwerdens der Butter behandelt. Der eine vermutet den O und die Feuchtigkeit bei gleichzeitiger Einwirkung von Licht und Wärme als Ursache, dagegen glauben andere das Ranzigwerden ausschliefslich auf die Wirkung von Mikroorganismen zurückführen zu müssen; eine weitere Anschauung ist die, dafs alle angeführten Faktoren gemeinschaftlich sich an diesem Prozefs beteiligen. Endlich wurde noch eine Fermentwirkung angenommen.

Vf. legte sich folgende Punkte zur Beantwortung vor: 1. Der Begriff des Ranzigseins u. der Mafsstab für die Beurteilung einer solchen Butter; 2. Einflufs der chem. Zus. derselben auf das Ranzigwerden; 3. Einflufs des O u. Lichtes u. 4. der Mikroorganismen und Fermente auf dasselbe.

Bei der Beurteilung des Ranzigseins einer Butter hat man gewöhnlich das Hauptgewicht auf die Bestimmung der freien Fettsäuren gelegt; diese giebt wohl Aufschlufs über die in der Butter vorgegangenen Veränderungen, nicht aber über den Grad der Ranzigkeit derselben. Vf. bezeichnet eine Butter dann als ranzig, wenn sie jenen charakteristischen Geruch nach Buttersäureestern zeigt, den jede Butter annimmt, wenn sie nach üblicher Weise hergestellt u. aufbewahrt wird. Die Angaben AMTHOR's (Z. anal. Ch. **38**. 19; C. **99**. I. 250) konnten durch eine Reihe vorläufiger Verss. bestätigt werden, nämlich, dafs es esterartige Verbb. sind, welche der Butter den ranzigen Geschmack und Geruch erteilen. Unter einem Säuregrad (S°) bezeichnet Vf. diejenige Menge freier Fettsäuren in 100 g Butter, welche durch 1 ccm Normalalkali neutralisiert wird. Zur Bestimmung der Acidität verfährt Vf. wie folgt: 5—10 g Butter werden in einem ERLENMEYER'schen Kölbchen genau abgewogen u. mit 25 ccm eines Gemisches von

gleichen Teilen Ä. u. A. versetzt, sodann auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis das Gemisch zu sieden beginnt, u. sich die Butter gelöst hat. Alsdann giebt Vf. 3 bis 4 Tropfen einer 2%ig. Phenolphtaleïnlsg. hinzu und läfst so lange von einer $^1/_{10}$ n. Natronlauge zufliefsen, bis eine deutliche Rotfärbung eintritt. Die Rotfärbung verschwindet nach einiger Zeit wieder; 2—3 Tropfen der erwähnten Lauge bringen die Färbung wieder hervor, sie verschwindet aber wieder. Der Vorgang wiederholt sich, so oft man wieder einige Tropfen NaOH zufliefsen läfst. So lange die freien Fettsäuren nicht neutralisiert sind, verschwindet die durch die NaOH hervorgebrachte Rötung sofort wieder; sobald aber eine Neutralisation zustandegekommen ist, verschwindet die Färbung erst nach einiger Zeit, und diesen Punkt hat Vf. als die Endrk. bezeichnet. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6.** 131—39. Hyg. Inst. Giefsen.) PROSKAUER.

C. Virchow, *Ausnützungs- und Stoffwechselversuche mit dem neuen Eiweifsnährpräparat „Plasmon" (Siebold's Milcheiweifs).* Vf. hat diese Verss. an sich selbst ausgeführt, indem er selbstgebackenes Plasmonbrot und ein Plasmon enthaltendes Zuckerwasser als Getränk benutzte. Er hält das Präparat für zuträglich und leicht verdaulich; es kann alle animalischen Eiweifsnahrungsmittel vertreten, indem es sogar das Fleisch an Wirkungswert übertrifft. (Therap. Monatsh. **14.** 25—27. Berlin.) PROSK.

William C. R. Kynaston, *Untersuchung von Cayennepfeffer.* Vf. hat drei Proben Cayennepfeffer analysiert, von denen die erste im Laboratorium selbst zerkleinert worden war, ebenso die zweite aus japanischen Früchten, während die dritte Probe Handelsware bekannter Reinheit war. Er erhielt: 9,90—8,90—9,12% Wasser, 21,08—20,91—20,97% äther. Extrakt, 9,54—10,43—15,12% alkoh. Extrakt, 22,09—25,30—17,96% Holzfaser, 6,27—6,50—5,66% gesamte Asche, 1,22—1,51—1,10% unl. Asche, 0,11—0,06—0,16% Sand, 1,79—1,91—1,53% Alkalinität der Asche als K_2O, in Prozenten der Asche 28,55—29,38—27,03. (Chem. News **81.** 109. 9/3. Liverpool.) WOY.

Medizinische Chemie.

G. Pierallini, *Kommen dem menschlichen Pankreas (post mortem) und dem Harn zuckerzerstörende Eigenschaften zu?* Die Unterss. wurden nicht an frischem Pankreas von gesunden Tieren, sondern an Sektionsmaterial menschlicher Leichname angestellt. Vf. stellte dabei eine Verminderung der glykolytischen Wirkung des im Pankreas beobachteten Fermentes gegenüber derjenigen, welche BLUMENTHAL (Z. f. diät. u. physik. Therap. **1.** Heft 3) gefunden hatte, fest. Ebenso, wie für Diabetes von anderen Forschern gefunden wurde, fand auch Vf. bei nicht diabetischem Pankreas, dafs einmal das glykolytische Ferment fehlte, das andere Mal nicht. Jedoch können solche an Sektionsmaterial vorgenommene Unterss. keine Entscheidung über eine glykolytische Funktion des menschlichen Pankreas herbeiführen.

Im Harn von Gesunden und Kranken, darunter Diabetikern, fand sich keine Glykolyse; das Vorkommen eines glykolytischen Enzyms im Harne ist also bisher nicht erwiesen. (Z. klin. Med. **39.** 26—31. I. Med. Univ.-Klin. Berlin.) PROSK.

C. v. Stejskal und **F. Erben**, *Klinisch-chemische Studien.* Vff. teilen Stoffwechselverss. mit, welche sie bei lymphatischer und lienal-myelogener Leukämie angestellt hatten. Es handelt sich dabei um die Frage, ob der Verschiedenheit der Krankheitsbilder dieser beiden Formen von chronischer Leukämie auch eine Differenz im Stoffwechsel entspräche. Die Momente, in denen sich die beiden Formen unterscheiden, sind nach Vff. folgende: 1. Die Resorption war im beobachteten Falle von lymphatischer Leukämie vermindert, in dem von lienaler, entsprechend den Befunden von MAY und H. v. D. WEY, eine gute. — 2. Die erstere Form wies einen ziemlich

bedeutenden Eiweifsansatz auf, der im Anschlufs an eine Periode chronischer Unterernährung auftrat. Es ist daher hier keine Eiweifs zerstörende Kraft im Organismus thätig, wie eine solche bei Carcinom u. auch bei lienaler Leukämie anzunehmen ist. — 3. Bezüglich des N-Abbaues zeigte die Harnsäure insofern einen Unterschied, als die Menge bei der lymphatischen Form kleiner, als bei lienaler, vielleicht normal zu nennen war, während die Xanthinkörper sich eher umgekehrt verhielten. Kreatinin war in beiden Fällen stark vermindert.

Der Salzstoffwechsel wies im Falle der lymphatischen Leukämie eine „Knocheneinschmelzung" auf; es mufs durch weitere Verss. noch festgestellt werden, ob sie häufig vorkommt u. als Charakteristikum für diese Form zu gelten habe. (Z. klin. Med. **39**. 151—70. II. Med. Univ.-Klin. Wien.) PROSKAUER.

E. Merck, *Entgiftungsapparat zum Gebrauche bei Vergiftungen durch Blausäure und Cyankalium.* Eine schon seit Jahren in englischen Berg- u. Hüttenwerken mit Erfolg benutzte Behandlungsmethode bei Blausäurevergiftungen beruht auf der Umwandlung der HCN im Organismus in Oxamid durch H_2O_2:

$$2HCN + H_2O_2 = C_2O_2N_2H_4,$$

eine Methode, die zuerst von KOBERT und KROHL vorgeschlagen wurde. Der vom Vf. konstruierte Entgiftungsapp. enthält zwei zugeschmolzene Kolben, von denen der eine mit 3%ig., der andere mit 30%ig. H_2O_2 gefüllt ist, eine Glasspritze, eine Schlundsonde mit Trichter, ein Spitzgläschen, eine kleine Feile u. eine kleine Zange. Eine Erläuterung und Gebrauchsanweisung ist jedem Kasten beigegeben. Bei der durch Einatmung von HCN oder Einführung von KCN in den Magen zustandegekommenen Vergiftung wird die 3%ige H_2O_2-Lsg. unverdünnt unter die Haut eingespritzt. In den Fällen, wo das Gift innerlich genommen worden ist, wird aufserdem mit Hilfe der Schlundsonde das vorher mit W. verd. 30%ige H_2O_2 in den Magen eingegossen. (Geschäftsbericht **1899**. 12—18. Januar.) DÜSTERBEHN.

H. Imbert u. **E. Badel**, *Ausscheidung des Natriumkakodylats durch den Harn nach der Aufnahme durch den Magen.* Zu ihren Unterss. haben Vff. erst ein Verf. zur Bestimmung der Kakodylsäure im Harn ausgearbeitet: Der Kakodylsäure enthaltende Harn wird eingedampft bis zur Extraktkonsistenz, mit einem Volum konz. HNO_3 und 2 Tropfen H_2SO_4 bis zum Aufblähen auf dem Sandbade erhitzt, dann durch Zusatz von H_2SO_4 u. HNO_3 die organische Substanz zerstört und der Rückstand nach der Neutralisation mit KOH unter Zusatz von KNO_3 u. KOH calciniert. Durch Erhitzen mit H_2SO_4 wird die HNO_3 entfernt u. dann der Rückstand in den MARSH'schen App. eingeführt. Bei Einführung von 0,0025 g Kakodylsäure = 0,0013 As in 200 ccm Harn wurde ein Arsenring von 0,0012—0,0094 g erhalten. — Mittels dieses Verf. wurde nun der As-Gehalt des Harns bestimmt, nachdem der eine der Vff. 0,20 g reines Natriumkakodylat eingenommen hatte. Es ergab sich, dafs das Salz eine Verminderung der Harnausscheidung herbeiführte, erst nach 6 Tagen wurde die ausgeschiedene Menge wieder normal. Das eingeführte Natriumkakodylat wurde bereits 3 Stdn. nach dem Einnehmen zum Teil wieder ausgeschieden. In der folgenden Tabelle ist zusammengestellt, welche Mengen Arsen in den ersten 8 Tagen durch den Harn ausgeschieden wurden:

1. Tag	0,0359 g	5. Tag	0,0015 g
2. „	0,0030 „	6. „	0,0026 „
3. „	0,0015 „	7. „	0,0028 „
4. „	0,0021 „	8. „	0,0034 „

In Intervallen von mehreren Tagen wurde dann gefunden:

12. Tag	0,0043 g	21. Tag	0,0012 g
15. „	0,0014 „	28. „	Spuren

Die Ausscheidung des As erfolgte also noch 1 Monat nach dem Einnehmen. Wahrscheinlich wird der gröfste Teil des Salzes in dieser Weise durch die Nieren ausgeschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 581—83. [26/2.*].) HESSE.

Agrikulturchemie.

Martin Ullmann und **A. Grimm**, *Das Verhalten der wasserlöslichen Phosphorsäure im Acker.* Angesichts der ständig zunehmenden Anwendung von Superphosphat und der heftigen Konkurrenz des Thomasmehles gegenüber dem Superphosphat hielt Vf. es für angebracht, durch eine Reihe von Verss. festzustellen, wodurch sich die einzelnen Phosphorsäuredünger unterscheiden. Insbesondere wurde die Frage des Zurückgehens der wasserlöslichen Phosphorsäure bearbeitet. Nach den mitgeteilten Versuchen ist es nicht für alle Verhältnisse maſsgebend, daſs nach einer Superphosphatdüngung die im Superphosphat vorhandene wasserlösliche Phosphorsäure in ganz kurzer Zeit, wohl schon im Verlauf weniger Stunden in den bodenlöslichen Zustand übergeht. (Diese Vermutung war im Jahre 1893 von einer Seite ausgesprochen.) Bei zahlreichen vom Vf. angestellten Versuchen mit den verschiedensten Bodenarten, wie solche thatsächlich in landwirtschaftlichen Betrieben vorkommen, ergab sich, daſs Monate lang nach einer Kopfdüngung mit Superphosphat Mengen wasserlöslicher Phosphorsäure eine Erdsäule von 25—27 cm, entsprechend einer Ackerkrume von 10—11 Zoll, durchwanderten, ohne vollständig von den Absorptionsstoffen in dieser Bodensäule absorbiert, d. h. chemisch gebunden, oder mechanisch zurückgehalten zu werden. Von Einfluſs auf diesen Vorgang sind naturgemäſs die Quantitäten von Absorptionsmitteln, welche in den einzelnen Bodenarten vorhanden sind, und die in der Bodenanalyse als MgO, CaO, Fe_2O_3 u. Al_2O_3 prozentualisch angegeben werden. Man sollte sich jedoch an der Hand dieser Prozentsätze nicht bestimmen lassen, den Boden auf seine Absorptionskraft zu taxieren, geschweige denn den Prozenten an MgO, CaO und Sesquioxyden in einem Kulturboden die gleiche Absorptionskraft zuzumessen, mit welcher experimental künstliche Gemische aus Sand u. Absorptionskörpern in chemisch freiem Zustande absorbierend auf l. P_2O_5 gewirkt haben. Die in einer Analyse sich vorfindenden Quanten an MgO, CaO, Fe_2O_3 und Al_2O_3 sind wahrscheinlich bereits infolge der ganzen Bodenbildung, der Düngung mit Stalldünger und mineralischen Düngemitteln chemisch gebunden und in Formen vorhanden, über welche uns die Bodenanalyse bis jetzt noch keine hinreichend genügende Auskunft giebt. — Das „Wandern" der wasserlöslichen Phosphorsäure hängt mit den atmosphärischen Niederschlägen u. deren Intensität eng zusammen. An sich stellt es eine ungemein wertvolle Eigenschaft der wasserlöslichen Phosphorsäure dar, die bis dahin nicht genügend hervorgehoben worden ist. Kein anderer Phosphorsäuredünger, am allerwenigsten die Thomasmehlphosphorsäure, teilt diesen Vorzug. Das Absorptionsvermögen des Bodens für Phosphorsäure, resp. das Zurückgehen der wasserlöslichen P_2O_5, werden durch die physikalischen Bodenverhältnisse beeinfluſst. Je höher der Gehalt an Feinsand ist, desto mehr wasserlösliche P_2O_5 bindet ein Boden. (Chem. Ind. **23**. 61—69. Hamburg-Horn. Landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Alfred Mitscherlich, *Zur Methodik der Bestimmung der Benetzungswärme des Ackerbodens.* Im Anschluſs an seine früheren diesbezüglichen Arbeiten (J. f. Landw. **46**. 255; C. **98**. II. 501) macht Vf. Mitteilung über die Vereinfachungen, welche er an seiner Untersuchungsmethode noch angebracht hat. Diese Änderungen, bezüglich deren Einzelheiten auf die Originalarbeit zu verweisen ist, reduzieren die Beobachtungszeit auf ein Drittel, ohne die Genauigkeit der Methode nachteilig zu beeinflussen. (J. f. Landw. **48**. 71—80. [November 1899.] Kiel. Königl. landw. Inst.) HAEFCKE.

A. Sempolowski, *Analyse einer Probe sibirischer Ackererde.* Die untersuchte Bodenprobe stammte aus einer zum erstenmal gepflügten Ursteppe aus der Gegend von Omsk. Ein mit dem Boden angestellter Zuckerrübenanbauversuch mit Samen von der weifsen Vilmorinrübe fiel ungünstig aus. Die geernteten Rüben waren klein, verästelt, zuckerarm, enthielten viel Nichtzucker, u. der Rübensaft hatte einen sehr niedrigen Reinheitsquotienten. Die chemische Analyse ergab: 5,79 °/₀ Feuchtigkeit u. 94,21 °/₀ Trockensubstanz. In der Trockensubstanz wurden gefunden: 0,57 °/₀ N, 1,00 °/₀ P_2O_5, 0,16 °/₀ K_2O, 0,93 °/₀ CaO, 11,57 °/₀ Humus, 35,84 °/₀ Absorptionsvermögen für W. — Bei der mechan. Analyse wurden gefunden: 0,014 °/₀ Steine, 0,010 °/₀ Steinkies, 0,046 °/₀ Grobkies, 1,050 °/₀ Feinkies, 1,362 °/₀ Grobsand, 13,630 °/₀ Feinsand, 55,115 °/₀ Staubsand, 28,773 °/₀ Thon. — Die Bodenprobe bestand demnach aus Schwarzerde, die mit einer gröfseren Menge feinkörnigen Sandes u. Thones vermengt war. Hervorzuheben ist der hohe Humusgehalt. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 3. 163—64. Sobieszyn [Russ.-Polen]. Landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

F. W. Dafert, *Demonstrationsdüngungsversuche während des Jahres 1899 in Niederösterreich, ausgeführt von der k. k. Landwirtschaftsgesellschaft in Wien.* Vf. beschreibt das Zustandekommen dieser Versuche, ihre Durchführung und Ergebnisse. Des Ferneren werden die Rentabilität u. die Ausnutzung der im Dünger gegebenen Nährstoffe besprochen. Ein reiches Tabellenmaterial erhöht die Übersichtlichkeit der ganzen Versuche und ihrer Resultate. (Z. land. Vers. Wes. Öst. 3. 81—122. Wien. K. k. landw. chem. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Josef Seissl und Emanuel Grofs, *Kulturversuch mit Pferdebohne (Vicia faba major) auf Bodenarten verschiedener Herkunft unter den gleichen Klimaverhältnissen.* Zur Feststellung der Fruchtbarkeitsverhältnisse der Böden ist es erforderlich, dieselben mit ein u. derselben Pflanze zu bestellen u. sie den gleichen klimatischen Einflüssen auszusetzen. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, untersuchten Vff. sechs Bodenarten: 1. Thonmergel; — 2. kalkigen, fetten Thonboden; — 3. roten, armen Schuttboden; — 4. lockeren, humosen Lehmboden; — 5. humusreichen, sandigen Lehmboden; — 6. bündigen, sandarmen Lehmboden. — Als Versuchspflanze diente die grofssamige Pferdebohne. Am 19. April 1899 wurden die Vegetationsgefäfse mit je fünf gleich schweren Bohnensamen bestellt; am 16. August desselben Jahres erfolgte die Ernte. Die Messung der Pflanzen, Zählung der Hülsen und Körner und Bestimmung der Gewichtsverhältnisse ergaben, dafs der Boden 4 der produktivste war. Ihm folgten dann in abfallender Ordnung die Böden 2, 5, 1, 6 und endlich der Boden 3, welch letzterer nicht einmal die Hälfte der Produktionskraft des Bodens 4 erreichte. Um zu erfahren, welche Stoffmengen den verschiedenen Böden durch die Pflanzen entnommen wurden, wurde mit Zugrundelegung von WOLFF's Aschenanalysen der Ertrag an Asche, N, K_2O, CaO und P_2O_5 der von den einzelnen Böden hervorgebrachten Pferdebohnenernten berechnet. Hierbei fand man, dafs, wenn auch die absoluten Mengen der Pflanzennährstoffe, welche bei der Erzeugung der Pflanzenmasse auf den sechs verschiedenen Bodenarten in Aktivität traten, immer kleiner wurden, das Verhältnis jedoch, in welchem die Nährstoffe an der Produktion Anteil nahmen, immer nahezu das gleiche blieb. Des weiteren wurden die verschiedenen Böden analysiert. In 4 von den 6 Fällen erwies sich, dafs eine gewisse Beziehung zwischen Ernteertrag, Phosphorsäureausnützung und Relation zwischen P_2O_5 und Sesquioxyden, durch welche ja zweifelsohne die Löslichkeit dieses wichtigen Bodennährstoffes mit bedingt wird, bestand. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 3. 153—62. Tetschen-Liebwerd in Böhmen.) HAEFCKE.

Karl Bülow, *Beitrag zur Bestimmung der resorbierbaren Eiweifsstoffe in Futtermitteln.* Vf. fafst zum Schlufs die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate wie folgt zusammen:

1. Durch Behandlung der Futtermittel und Kotproben mit Pepsinlsg. nach KÜHN wird das Maximum der durch Pepsin überhaupt angreifbaren Eiweifskörper in Lsg. gebracht.

2. In den nach KÜHN mit Pepsin vorverdauten Substanzen wird durch alkal. Trypsinlsg. noch ein Teil des zurückgebliebenen Stickstoffs gelöst.

3. Durch scharfes Trocknen der Futtermittel wird ein Teil der Eiweifskörper derselben in Verdauungssäften unl. Das zum Zerkleinern der Futterproben etwa notwendig werdende Trocknen ist deshalb bei einer Temperatur auszuführen, die 55—60° nicht übersteigt.

4. Die STUTZER-PFEIFFER'sche Methode zur Bestimmung der Verdaulichkeit der Eiweifskörper extra corpus stimmt in ihren Resultaten nicht mit denjenigen des Tiervers. überein. Die Pepsin-Trypsinbehandlung der Futtermittel giebt zu hohe Zahlen, während die Einw. von nur 250 ccm Pepsinlsg. auf die Kotproben nicht ausreicht, um den ganzen in saurem Magensaft löslichen Stickstoff vollständig in Lsg. zu bringen.

5. Die KÜHN'sche Methode dagegen ist geeignet, das darmlösliche Eiweifs auf künstlichem Wege zu ermitteln. Sie macht zwar nicht den Verdauungsprozefs überflüssig, wird aber für die Praxis wertvoll, wenn es darauf ankommt, sich schnell über den Gehalt eines Futtermittels an verdaulichen Eiweifsstoffen zu unterrichten. Sie ist auch für die Wissenschaft von Wichtigkeit, wenn eine lange Reihe vergleichender Unterss. der Verdaulichkeit eines Futtermittels, z. B. bei fortschreitender Reife oder bei wechselnder Zubereitung, gefordert wird.

6. Die Richtigkeit der KÜHN'schen Methode ist festgestellt für die Wiederkäuer. Ob sie für die anderen Klassen der Säugetiere und auch speziell für den Menschen gilt, mufs weiteren Unterss. vorbehalten bleiben. (J. f. Landw. **48**. 1—38.) HAEFCKE.

Karl Kornauth, *Fütterungsversuche mit einem Hunde bei Verabreichung verschiedener stickstoffhaltiger Materialien. Das Verhalten des Phosphors im Verlaufe der Fütterung.* Anschliefsend an seine früheren Unterss. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. **3**. 1; C. **1900**. I. 365) teilt Vf. mit, dafs nach seinen Verss. LIEBERMANN's „Nuklein“ sich ähnlich allen anderen Eiweifskörpern verhält, welche P gebunden enthalten. In den vom Vf. dem Hunde verfütterten Materialien u. den Stoffwechselprodd. wurde, um einen Vergleich anstellen zu können, ebenfalls der Gehalt an P bestimmt. Anorgan. Phosphorverbb. waren dem Futter nicht zugesetzt worden; es kann daher angenommen werden, dafs zunächst ein Teil des P organ. gebunden war. P wurde in Futter, Harn u. Kot nach dem Zerstören der organischen Substanz mit Soda u. Salpeter mittels Molybdänsäure gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. Es stellte sich heraus, dafs thatsächlich, wenn sich der Organismus im Gleichgewicht befindet, im Harn u. Kot dieselbe Menge P sich wiederfindet, die im Futter verabreicht worden ist. (Z. land. Vers.-Wes. Öst. **3**. 133—52.) HAEFCKE.

Analytische Chemie.

G. M. Tucker, *Ein neuer Veraschungsapparat.* Der von SHUTTLEWORTH konstruierte Aschenapp. (J. f. Landw. **47**. 173; C. **99**. II. 144), welcher bei den Unterss.: „Über den Gehalt der Platanenblätter an Nährstoffen“ verwendet wurde, ist recht kompliziert u. gestattet keine Kontrolle darüber, ob wirklich kein Cl, K_2O etc. verflüchtigt werden. Vf. konstruierte seinen App. mit Zugrundelegung des SHUTTLEWORTH'schen Prinzips (Veraschung im geschlossenen Raum mit durchpassierendem Luftstrom), jedoch mit der Änderung, dafs der Luftstrom nicht durch den App. geprefst, sondern gesaugt wird, so zwar, dafs die austretenden Gase in W. gewaschen werden und etwa mitgerissenes Cl oder andere Stoffe absetzen können. Fig. 36 zeigt einen

Schnitt durch den in Platin ausgeführten App. in $^1/_2$ der natürlichen Gröfse. Der App. besteht aus einem Platinkessel *a* mit gut schliefsendem Deckel aus Platin. Letzterer hat zwei Öffnungen, eine zentrale mit angelötetem, auf den Boden des Kessels führenden Lufteinleitungsrohr *b*, durch welches der Platinrührer *c* passiert. In der etwas seitlich gelegenen Öffnung *e* des Deckels ist das gleichfalls aus Platin hergestellte Luftableitungsrohr *f* angebracht. Dieses ist durch Gummischlauch mit einem in eine kleine aus Platin oder Glas hergestellte, zur Aufnahme von W. bestimmte Gaswaschflasche *g* führenden Glasrohr verbunden. Mit einem Aspirator saugt man während der Verbrennung Luft durch das Waschfläschchen; die Luft tritt durch das zentrale Rohr in den Platinkessel zu der erhitzten Substanz und durch das seitliche Rohr in das Waschfläschchen, wo etwa mitgerissene Spuren Substanz zurückgehalten werden. Unter der Öffnung *e* befindet sich eine abnehmbare, lose schliefsende Kappe *d* aus Platin, welche das mechanische Mitreifsen von Asche durch den Luftstrom

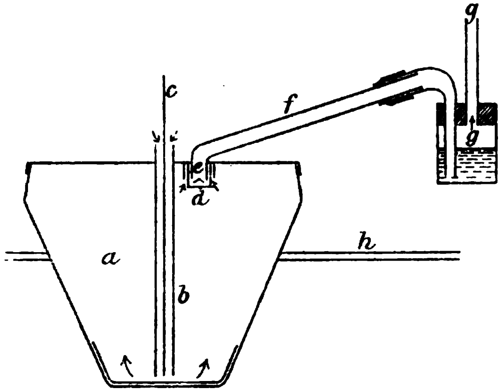


Fig. 36.

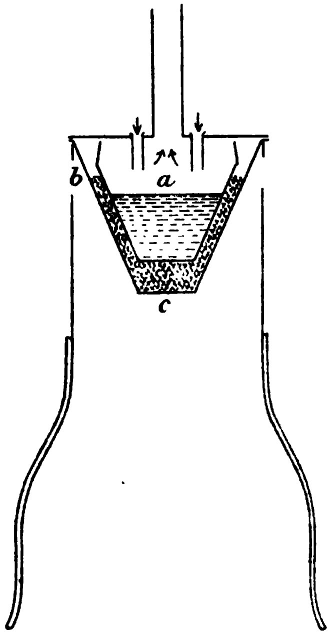


Fig. 37.

verhindert. *h* ist eine durchlöcherte Asbestpappe, welche den Apparat beim Erhitzen auf freier Flamme trägt. Nicht nur der Platinkessel *a* und der Rührer *c* haben eine konische Gestalt, um eine gleichmäfsige Erhitzung zu erzielen, sondern auch das Sandbad, in welchem die Erhitzung zunächst vorgenommen wird. Fig. 37 zeigt dasselbe in $^1/_4$ der natürlichen Gröfse. *b* ist der mit dem Sand *c* gefüllte Eisenofen, in dem der Platinkessel *a* steht. Der App. ist von Heraeus in Hanau gefertigt. (J. f. Landw. **48**. 64—66. Göttingen. Agrikult.-chem. Lab. d. Univ.) Haefcke.

L. Spiegel, *Die Bedeutung des Nitritnachweises im Trinkwasser.* Zum Nachweis geringer Nitritmengen, speziell im Trinkw., ist von H. Erdmann kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 210; C. **1900**. I. 487) die 1,8-Amidonaphtol-4,6-disulfosäure in Verb. mit Sulfanilsäure empfohlen worden; die Reagenzien zu dieser gesetzlich geschützten „*Wasserprüfungsmethode Bagdad*" werden, anscheinend um auch dem Laien die Kontrolle seines Trinkw. zu ermöglichen, von der Firma Schwarzlose gebrauchsfertig in den Handel gebracht. — Der Vf. sieht sich deshalb veranlafst (vgl. auch den energischen Protest Romijn's [Chem.-Ztg. **24**. 145; C. **1900**. I. 689] gegen die Richtigkeit der Erdmann'schen Ausführungen), darauf hinzuweisen, dafs dem Nachweis von Nitrit weder

im positiven, noch im negativen Sinne die ausschlaggebende Bedeutung für die Wasserprüfung zukommt, welche ihm ERDMANN beimifst; speziell ist es unrichtig, mit ERDMANN sagen zu wollen, dafs die salpetrige S. in keinem, durch tierische Stoffe verunreinigten W. fehle, bezw. dafs gutes Trinkwasser stets frei von Nitriten sei. Ferner ist es durchaus nicht zutreffend, dafs vorwiegend pathogene Bakterienarten Nitrite erzeugen, denn BEIJERINCK z. B. fand eine Erdbakterie an den Wurzeln vieler Pflanzen auf, die energisch Nitrit bildet und doch nicht pathogen ist, ferner zeigte HERAEUS, dafs im fliefsenden W., im Erdboden und selbst in der Luft Nitritbildner vorkommen. — Vor allem ist daran zu erinnern, dafs die meteorologischen Ndd. Nitritmengen zu enthalten pflegen, welche im Verhältnis zu den durch Mikroorganismen erzeugten recht beträchtlich sind, und dafs nach FLÜGGE, in feinporigem, lehmhaltigem, dauernd feuchtem Boden sich stets Nitrit bilden soll. — Für die leichte B. salpetriger S. spricht ferner die Beobachtung, dafs W., welches im Laboratorium neben einer brennenden Gasflamme stand, bald Nitritrk. zeigte, u. dafs ein gänzlich nitritfreies W., welches aus einem Kessel mit Gasfeuerung destilliert wurde, sich hierauf mit dem ERDMANN'schen Reagens deutlich färbte. — Andererseits dürfte auch die Annahme ERDMANN's, dafs die salpetrige S. die Lebenszeit der sie erzeugenden Bakterien erheblich überdauere, irrtümlich sein; denn diese S., welche die unbeständigste der im W. vorkommenden Stickstoffverbb. ist, wird vielfach gerade durch Bakterienthätigkeit zum Verschwinden gebracht. — Für diejenigen Fälle, in welchen eine orientierende Trinkwasserprüfung durch Laien vorgenommen werden mufs, empfiehlt der Vf. eine wss. *Guajakol*lsg., welche, weniger empfindlich als ERDMANN's Reagens, mit einer $^1/_{100000}$-n. Nitritlsg sofort, mit einer $^1/_{1000000}$-n. Lsg. innerhalb $^1/_2$—1 Stde. in dem mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure angesäuerten W. eine charakteristische Orangefärbung erzeugt (vgl. ADRIAN, Journ. pharm. chim. [6] **5.** 174). — Die Rk. wird durch oxydierende Agenzien, wie Nitrate, Chlorate, H_2O_2, nicht hervorgerufen und auch nicht gestört; ebensowenig sind Eisenoxydsalze hier von Einflufs. — Zum Schlufs betont der Vf. nochmals, dafs auch gänzliche Abwesenheit von Nitriten die Unschädlichkeit eines W. nicht verbürgt, und dafs man über den Charakter eines W. nur durch eine Gesamtuntersuchung desselben, unter Berücksichtigung der Bodenhältnisse etc., ein einigermafsen zutreffendes Urteil gewinnen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33.** 639—44. 12/3. [26/2.*] Priv.-Lab. Berlin.)

STELZNER.

W. E. Ridenour, *Lösliches Ferripyrophosphat.* Die Orthophosphatprobe der U. S. Pharmakopöe ist unbrauchbar, da auch sicher orthophosphatfreie, vom Vf. selbst aus völlig reinem Natriumpyrophosphat dargestellte Präparate die Probe nicht aushielten. Bei seinen Verss., die Prüfungsvorschrift abzuändern, beobachtete Vf., dafs frisch gefälltes Magnesiumphosphat u. Ammoniummagnesiumphosphat in einem grofsen Überschufs von Natriumpyrophosphat vollständig l. sind u. durch NH_3 nicht, wohl aber durch überschüssiges Magnesiumsalz wieder gefällt werden. Er schlägt vor, die Prüfungsvorschrift der Pharmakopöe in folgender Weise abzuändern: Wird 1 g des Salzes zur Entfernung des Fe mit 10 ccm Kali- oder Natronlauge gekocht, das farblose Filtrat mit HCl angesäuert, NH_3 in geringem Überschufs und so lange $MgSO_4$-Lsg. (10 g $MgSO_4$, 20 g NH_4Cl, gel. in W. zu 120 ccm) zugesetzt, bis kein Nd. mehr entsteht, so soll dieser Nd. in einem geringen Überschufs von Essigsäure völlig l. sein und darf beim Kochen der Lsg. nicht wieder erscheinen. — Bei der Darst. des Ferripyrophosphats aus dem Na-Salz tritt eine Umwandlung in Orthophosphat nicht ein, vielmehr ist ein Orthophosphatgehalt des Ferrisalzes auf Mangel an Sorgfalt bei der Darst. des Natriumpyrophosphats zurückzuführen. (Amer. J. Pharm. **72.** 125—28. März.) DÜSTERBEHN.

R. Salvadori u. **G. Pellini**, *Über eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung*

der Kieselsäure im Wasser. Vff. haben in dem bereits früher untersuchten W. von BAGNOLI (Gaz. chim. ital. **29.** II. 161; C. **99.** II. 846) den SiO_2-Gehalt nach der von JOLLES u. NEURATH (Z. f. angew. Ch. **1898.** 315; C. **98.** I. 1064) angegebenen kolorimetrischen Methode ermittelt und gut übereinstimmende Resultate — 0,070 u. 0,075 statt 0,0733 gewichtsanlytisch — gefunden. Arsen- u. Phosphorsäure, die sich in geringer Menge in jedem Mineralwasser finden, wirken nicht störend, wohl aber, wie es sich bei Verss. mit dem salzreichen W. von Salsomaggiore und einem ähnlichen künstlich dargestellten W. zeigte, die Ggw. gröfserer Mengen von Halogensalzen. Als Empfindlichkeitsgrenze des Nachweises von SiO_2 in W. nach dieser Methode geben Vff. den Gehalt von 0,003 g SiO_2 im Liter an. (Gaz. chim. ital. **30.** I. 191—94. 1/3. [November 1899.] Allgem. chem. Univ.-Inst. Padua.) ROTH.

T. K. Rose, *Notiz über Volhard's Methode zur Silberuntersuchung.* (J. Chem. Soc. London **77.** 232—33. — C. **1900.** I. 490.) POSNER.

John Landin, *Nachweis von Rohrzucker in Milchzucker.* Zur quantitativen Bestimmung wird das Verhalten des Zuckers vor und nach der Invertierung gegen alkal. Kupferlsg. ermittelt. Zum qualitativen Nachweis genügt die Feststellung des Verhaltens gegen konz. H_2SO_4. Reiner Milchzucker giebt damit anfangs nur eine schwachgelbe, in helles Braunrot übergehende Färbung, wobei die S. rötlich gefärbt wird. Bei Ggw. kleiner Mengen Rohrzucker wird die Probe schnell dunkelbraun bis schwarzbraun gefärbt, wobei gleichzeitig die S. die gleiche Farbe annimmt. Bei Ggw. gröfserer Mengen Rohrzucker werden Probe und S. schwarz gefärbt. (Chem.-Ztg. **24.** 211. 14/3.) HESSE.

Bibliographie.

Arndt, K., Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie. Berlin 1900. 12. 32 SS. cart. Mark 0,80.

Bernatzik, Lehrbuch der Arzneimittellehre. Mit gleichmäfsiger Berücksichtigung der Österreichischen und Deutschen Pharmakopöe neubearbeitet von A. E. v. VOGL. 3., vermehrte u. umgearbeitete Auflage. (In 3 Abteilungen.) Abteil. I. Wien 1900. gr. 8. SS. 1—320. Mark 6.
Preis des vollständigen Werkes Mark 20.

Bunsen. — ROBERT WILHELM BUNSEN. Ein akademisches Gedenkblatt. (Gedächtnisrede von **Curtius** und die bei BUNSEN's Beerdigung gehaltenen Ansprachen.) Heidelberg 1900. 8. Mark 4.

Cantamessa, S., Il Vino, sua produzione, conservazione e commercio. Messina 1899. 12. 376 pg. Mark 5.

Duparc, L., Degrange, E., et Monnier, A., Traité de Chimie analytique. Suivi de tables systematiques pour l'analyse minérale. Paris 1900. 8. Mark 5.

Eder, J. M., Ausführliches Handbuch der Photographie. Band IV: Die photographischen Kopierverfahren. 2., vermehrte und verbesserte Auflage. Halle 1899. gr. 8. XV u. 647 SS. mit 113 Holzschnitten. Mark 16.
Das jetzt vollständige Werk, 4 Bände, Band I (2 Teile), II und IV in 2., Band III in 4. Auflage. 1890—99. 587, 740, 605, 496 u. 662 SS. mit 18 Tafeln und 2005 Holzschnitten. Mark 64.

Formanek, J., Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe zum Gebrauche bei wissenschaftlichen u. gewerblichen Untersuchungen, Berlin 1900. gr. 8. IX u. 196 SS. mit 58 Tafeln u. 4 Holzschnitten. Mark 10.

Herzfeld, J., Das Färben u. Bleichen von Baumwolle, Wolle, Seide, Jute, Leinen etc. in unversponnenem Zustande als Garn und Stückware. 2., gänzlich neu bearbeitete Auflage von **F. Schneider**. (3 Teile.) Teil I: Die Bleichmittel, Beizen

u. Farbstoffe. Eigenschaften, Prüfung u. praktische Anwendung. Berlin 1900. gr. 8. ca. 240 SS. Mark 6.

Lommel, E. v., Lehrbuch der Experimentalphysik. 6. Auflage, herausgegeben von W. König. Leipzig 1900. gr. 8. X u. 574 SS. mit 1 Porträt, 1 Spektraltafel und 430 Holzschnitten. Mark 6,40.

Luff, A. P., and Fage, F. J. M., Manual of Chemistry, inorganic and organic. With an introduction to the study of Chemistry. London 1900. 8. 558 pg. with 40 illustrations. cloth. Mark 7,80.

Maass, A., Leitfaden der landwirtschaftlichen Chemie. 2., verbesserte u. vermehrte Auflage. Berlin 1900. 8. Mit 10 Abbildungen. Leinenband. Mark 1,80.

Mc Donnell, M. E., Über Milchsäurebakterien. Kiel 1900. 8. 58 SS. mit 3 Tafeln.

Mehring, H., Kurzgefaßter Leitfaden der Agrikulturchemie, mit einem Hinweis auf die Beziehungen der Bakteriologie zur Landwirtschaft. Bonn 1900. gr. 8. 78 SS. Leinenband. Mark 1,50.

Pettenkofer, M. v., Über die regelmäfsigen Abstände der Äquivalentzahlen der sogenannten einfachen Radikale. (1850.) Jubiläumsausgabe, nebst Reklamation der Priorität gegen Dumas, Pettenkofer's Biographie u. Anhang: Zur Atomtheorie mit einer Tabelle (System der Elemente) von **J. Quaglio.** Berlin 1900. 4. 48 SS. mit 1 Tabelle, 3 Porträts und 3 Tafeln. Mark 3.

Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 2. Auflage der „Tabellen der Kohlenstoffverbindungen nach deren empirischer Zusammensetzung geordnet". Hamburg 1900. gr. 8. — Lieferung 38 und 39: SS. 2385—2482. Jede Lieferung Mark 1,80.

Das jetzt vollständige Werk, 2482 SS. Mark 70,20.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. W. Ahrens. Band V. Heft 2: **Ladenburg, A.**, Die Entwickelung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. Stuttgart 1900. gr. 8. SS. 31—54. Mark 1,20.

Schneidemühl, G., Die animalischen Nahrungsmittel. Ein Handbuch zu ihrer Untersuchung und Beurteilung für Tierärzte, Ärzte, Sanitätsbeamte und Nahrungsmitteluntersuchungsämter. (In ca. 5 Abteilungen.) Wien 1900. gr. 8. Mit zahlreichen Holzschnitten. — Abteilung I: SS. 1—192. Jede Abteilung Mark 4,80.

Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. 71. Versammlung zu München, 17.—23. Sept. 1899. Herausgegeben im Auftrage des Vorstandes u. der Geschäftsführer von A. Wangerin. Teil I: Die allgemeinen Sitzungen und die gemeinsamen Sitzungen in der naturwissenschaftlichen u. der medizinischen Hauptgruppe. Leipzig 1900. gr. 8. 178 SS. Mark 4.

Villon, A. M., et Guichard, P., Dictionaire de Chimie industrielle, contenant les applications de la Chimie à l'industrie, à la métallurgie, à l'agriculture, à la pharmacie etc. (3 volumes en 36 livraisons.) Paris 1899. pet. in-4. av. figures. — Livraisons 23—25 (Tome III, livrais. 1—3). Chaque livraison Mark 2,40.

Tome I (livrais. 1—12). 1895. Mark 28. — Tome II (livrais. 13—22). 1899. Mark 22. — Prix de souscription pour l'ouvrage complet Mark 63.

Wiesner, J., Die Rohstoffe des Pflanzenreichs. Versuch einer technischen Rohstofflehre des Pflanzenreichs. 2., gänzlich umgearbeitete und erweiterte Auflage. (2 Bände in ca. 10 Lieferungen.) Leipzig 1900. gr. 8 mit zahlreichen Abbildungen. Liefg. 1: SS. 1—160 (v. Band I) mit 46 Abbildungen.

Subskriptionspreis für jede Liefg. Mark 5. Einzelpreis Mark 7,50.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Salinenwesen. **Gorgo Emilio**, Rom, *Verfahren zur ununterbrochenen Erzeugung von trockenem Salz.* Das Verfahren hat den Zweck, ununterbrochen trockenes Kochsalz zu erzeugen bei möglichst schneller Verdampfung und gröfster Ausnutzung

der im Ofen entwickelten Wärme. Der dazu benutzte App. besteht aus einem rotierenden Cylinder, der von einem in seinem Inneren angebrachten, feststehenden Ofen beheizt wird. Dieser Cylinder ist von einem Gehäuse umgeben, aus dessen oberer Kappe die von dem Verdampfen herrührenden Dämpfe durch Bleirohre einer Pfanne zugeführt werden, wo sie die zu verdampfende Soole vorwärmen. Die aus dem Inneren des Cylinders abziehenden Heizgase werden durch besondere Ableitungsrohre nach einem Kessel geführt, um hier zur weiteren Konzentrierung der aus der obengenannten Pfanne zufliefsenden vorgewärmten Soole ausgenutzt zu werden. Von hier fliefst die konzentrierte Soole in eine sich der Länge nach über den rotierenden Cylinder erstreckende Rinne, in welche ein Asbesttuch taucht, das beim Überlaufen der Rinne die Soole in einem dünnen Flüssigkeitsschleier auf den Cylinder überträgt, auf dem nun bei einer Temperatur von 140—160° eine rasche Verdampfung stattfindet. Der auf dem Cylinder sich bildende feine Salzüberzug wird durch federnde Schabemesser kontinuierlich von demselben abgenommen und durch eine Förderschnecke und ein Paternosterwerk einem geeigneten Ort zugeführt. (Patentbl. **21.** 108. DRP. 106967. 28/10. 98.)

Glas. **George W. Blair**, Pittsburg, und **Harry J. Hays**, Baldwin-Township, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Glashohlgegenständen, insbesondere von Glasröhren.* Flüssige Glasmasse wird in eine Form mit senkbarem Boden durch einen Prefsstempel geprefst und dann durch Senken des Bodens, in dem sie durch Gewinde festgehalten wird, ausgezogen, wobei durch gleichzeitiges Einblasen von Prefsluft durch den durchbohrten Prefsstempel ein cylindrischer Hohlkörper entsteht. (Patentbl. **21.** 103. DRP. 106768. 28/12. 97.)

Theophil Pfister, London, *Einfassung für Zellenschmelz- und Mosaikarbeiten.* An Stelle der bisherigen Metallstreifen werden zur Einfassung für Zellenschmelz- und Mosaikarbeiten Perlen verwendet, welche auf Draht oder Schnur aufgereiht und in Firnis, Wachs oder dergl. getaucht sind, um sie zur Formgebung geeigneter zu machen. Diese Perlenschnüre lassen sich in technischer wie in künstlerischer Hinsicht weit vorteilhafter verwenden wie die Metallstreifen; sie lassen sich leicht in jede beliebige Form bringen, der Natur und dem Stile des betreffenden Gemäldes anpassen, und sie trotzen den Witterungseinflüssen besser als Metallrahmen. (Patentbl. **21.** 164. DRP. 107338. 30/10. 98.)

Thonwaren. **Hermann Schmidt**, Bonn a. Rh., *Brennofen für Kalk, Cement u. dgl. mit in den Wänden axial und konzentrisch angelegten, in das Ofeninnere mündenden Luftkanälen.* Um in Cement-, Kalk- u. dgl. Öfen zur Erzielung eines gleichmäfsigen Brennens und zur Verhinderung des Anbackens des Brenngutes demselben in jeder Schicht in einfacher und billiger Weise vorgewärmte Luft zuführen zu können, sind die inneren Futtersteine und die denselben zunächst folgenden äufseren Steine durch Abflachen der Kanten, Nuten, Durchbohrungen oder dergl. derart profiliert, dafs zwischen den beiden Steinschichten axiale und konzentrische Kanäle und in Verbindung mit diesen radiale Kanäle in oder zwischen den inneren Futtersteinen entstehen. (Patentbl. **21**. 113. DRP. 106578. 8/3. 98.)

Chr. Erfurth & Sohn, Teuchern, *Verfahren zum Vorwärts- und Rückwärtsschmauchen in stetig betriebenen Öfen unter Anwendung von Doppelschiebern.* Zum Vorwärts- und Rückwärtsschmauchen in stetig betriebenen Öfen zum Brennen von Ziegeln werden Doppelschieber verwendet, deren eine der zu schmauchenden Ware zugekehrte Schieberwand im unteren Teile durchlöchert ist, während die andere nicht durchlochte und etwas niedrigere Schieberwand die Löcher der ersteren mehr oder weniger schliefst. Die Gase treten über die Vollwand zwischen den Doppelschieber und von dort durch die Löcher der anderen Wand in die Ware. Dadurch wird die in den oberen Partien der gebrannten abkühlenden Ziegel aufgespeicherte Hitze den unteren Partien des auszuschmauchenden Einsatzes zugänglich gemacht und somit in bestmöglicher Weise ausgenutzt. Beim Vorwärtsschmauchen mit den abziehenden Feuergasen wird der Doppelschieber in der Weise ausgenutzt, dafs die volle Schieberwand dem Vorfeuer zugekehrt ist. (Pbl. **21.** 113. DRP. 106579. 1/11. 98.)

Otto Hertrampf, Breslau, *Ziegelofen mit Einrichtung zum Trocknen der über demselben in einer Trockenanlage aufgestapelten Ziegelrohstoffe.* Dieser Ziegelofen mit

darüber befindlicher Trockeneinrichtung bezweckt, die Feuergase, die Schmauchhitze und die sich durch letztere aus dem zu schmauchenden Material entwickelnden heifsen Dämpfe zum Trocknen des Rohmaterials nutzbar zu machen. (Patentbl. **21.** 181. DRP. 106796. 17/5. 98.)

Wilhelm Wachter, Ilmenau i. Th., und **Carl Flemming**, Lindenruh b. Glogau, *Verfahren zum Aufbringen von Abziehbildern auf keramische Erzeugnisse unter Glasur.* Dieses Verfahren zum Dekorieren von Thonwaren unter Glasur mittels Abziehbilder unterscheidet sich dadurch von den bisherigen Verfahren, dafs Bild und Glasur in einem Brande fertig gebrannt werden. Zur Erreichung dieses Zieles wird der verglühte Scherben mit einem Gemisch von A., Schellack, Firnis und flüssigem Leim bestrichen und das Bild (Hautbild) auf dieser Klebeschicht abgezogen. Darauf wird das Ganze mit einer Lösung von Dextrin bestrichen, die das Anhetten der Glasur ermöglicht. Bei Verwendung von gewöhnlichen Gummibildern wird der verglühte Scherben zunächst mit einem Rohglasüberzug versehen, worauf dann die Einzelheiten des Verfahrens, wie vorher beschrieben, ausgeführt werden. (Patentbl. **21.** 181. DRP. 107221. 10/12. 96.)

Richard Lesch und **Bruno Polte**, Konstadt, O.-S., *Maschine zum Herstellen von profilierten Cementdachfalzziegeln.* (Patentbl. **21.** 181. DRP. 107359. 11/12. 97.)

Eduard Fröhlich, Schellhorn b. Preetz, Kiel, *Vorrichtung zum Pressen von Kacheln und ähnlichen Hohlkörpern mittels Strangpressen.* (Patentbl. **21.** 181. DRP. 107360. 14/12. 98.)

Brenn- u. Leuchtstoffe. **Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft**, Berlin, *Vorrichtung zum Druckausgleich an Vorlagen.* (Patentbl. **21.** 119. DRP. 103440. 22/1. 98.)

Deutsche Gasselbstzünder-Aktiengesellschaft, Berlin, *Gasselbstzünder mit dauernd in Spannung erhaltenen Zünddrähten.* (Patentbl. **21.** 102. DRP. 105873. 14/12. 97.)

Robert Honold, Stuttgart. *Zerlegbarer Acetylenentwickler.* (Patentbl. **21.** 119. DRP. 106264. 28/6. 98.)

Bosnische Holzverwertungs-Aktiengesellschaft, Wien, *Meilerofen.* (Patentbl. **21.** 116. DRP. 106491. 5/3. 99.)

Charles Humfrey, Northwich, England, *Gaserzeuger.* (Patentbl. **21.** 163. DRP. 106764. 15/7. 98.)

Bernhard Osann, Konkordiahütte b. Bendorf a. Rh., *Retortenofen mit Zugumkehrung, insbesondere zur Verkohlung von Holz u. dergl.* (Patentbl. **21.** 154. DRP. 106960. 21/1. 99.)

Chemische Fabrik für Beleuchtungswesen, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung arsen- oder antimonhaltiger Glühkörper.* Zur Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht, die nicht Thoroxyd, sondern arsen- oder antimonsaures Thoroxyd enthalten, eignen sich die Fällungen von Thornitrat durch die betreffenden SS. nicht, da hierbei Salpetersäure frei wird, die den unabgebrannten Strumpf halb zerstört. Man verwendet daher zunächst ein basisches Thornitrat, das aus käuflichem Thornitrat und Thorhydroxyd hergestellt wird, und fällt es mit der betreffenden S. auf dem Strumpf selbst. Die Rk. geht nach der Gleichung vor sich:

$$3[Th(NO_3)_4 \cdot 2ThO_2] + 8H_3AsO_4 = 3Th(NO_3)_4 + 2Th_3(AsO_4)_4 + 12H_2O.$$

(Patentbl. **21.** 136. DRP. 107046. 25/2. 98.)

Hans Berger, Berlin, *Carbidzuführungsvorrichtung für Acetylenentwickler.* (Patentbl. **21.** 137. DRP. 107047. 18/12. 98.)

Julius von Orlowsky, Paris, *Vorrichtung zum Imprägnieren von Calciumcarbid.* Das Carbid wird unmittelbar aus dem Ofen heraus in einen vollwandigen, oben durch einen Deckel, unten durch einen Schieber verschliefsbaren Behälter hineingeschüttet. Nach Schliefsung des Deckels zieht man den Schieber zurück, wodurch das heifse Carbid in einen an den vollwandigen Behälter befestigten gelochtwandigen Behälter,

der in einem gröfseren, mit dem Tränkungsmittel gefüllten Behälter steht, hinabfällt. Dann schiebt man den Schieber sogleich wieder in die Schlufslage zurück. Nachdem der Carbidbehälter 2 oder 3 Stunden in der Flüssigkeit gestanden hat, hebt man ihn heraus und öffnet seinen Boden, wobei er seinen Inhalt an einen Sammelbehälter abgiebt. Zum Imprägnieren dienen flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Rohpetroleum, gemäfs dem engl. Patent 4298/98. (Patentbl. **21.** 137. DRP. 107048. 21/12. 98.)

C. Fiedler, München, *Verfahren zum Brikettieren von Kohlen auf kaltem Wege.* Das mit Wasser angefeuchtete Kohlenklein wird mit einer Mischung aus etwa 10% Sulfitcelluloselauge, etwa 2% Blut u. etwa 1% Kalkmilch zu einem Teich angerührt, welcher auf beliebigem Wege zu Briketts geprefst wird. (Patentbl. **21.** 154. DRP. 107223. 29/3. 99.)

Massen, plastische. **Julius Deborde**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines gummi- oder kautschukartigen Stoffes.* Um ein Produkt zu erhalten, welches bezüglich der Elastizität dem Kautschuk sehr nahe kommt, werden der Schmelze aus Leim oder Gelatine und Glycerin, Ichthyol oder Ichthyolverbindungen zugesetzt. Von den Ichthyolverbindungen findet besonders das Ammoniumsalz der Ichthyolsulfosäure Verwendung. (Patentbl. **21.** 165. DRP. 107376. 12/3. 98.)

Holz. **Josef Bleibinhaus**, Kirchseeon, und **Alois Pettendorfer**, München, *Imprägnierkesselanlage.* (Patentbl. **21.** 105. DRP. 106518. 30/3. 99.; Zus.-Pat. zu 102645. 12/7. 98.; C. **99.** II. 499.)

Louis Lefranc, Bosc-le-Hard, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung von Holzstöpseln.* Um das Holz weich und geschmeidig zu machen, wird es mit Oxydationsmitteln, z. B. Lösungen von Alkalichloraten in Salpetersäure oder Salzsäure, behandelt, wodurch die inkrustierenden Stoffe entfernt werden. Zur Erhöhung der Schnelligkeit der Tränkung mit den Oxydationsmitteln wird Druck angewendet. Das so behandelte Holz wird ausgelaugt und in Form von Stöpseln gebracht. Die Stöpsel werden alsdann in Röhren oder Löcher einer Platte eingeschlagen und mit einer Dichtungsmasse unter Anwendung von Druck getränkt. Auf diese Weise soll die Tränkung nur in der Richtung der Längsfaser erfolgen. (Patentbl. **21.** 165. DRP. 107245. 2/12. 98.)

Gespinstfasern. **Charles Albert Rigault**, Paris, *Verfahren zum Entrinden von Textilpflanzen und Beseitigen der gummiartigen verkittenden Bestandteile aus denselben.* Die aufzuschliefsenden Pflanzenfasern werden mit alkalischen Lsgg. von Gerbstoffen, z. B. von Tannin, gekocht und danach gewaschen und getrocknet. Als alkalische Substanzen werden ätzende und kohlensaure Alkalien und Baryt, Strontian oder Kalk verwendet. (Patentbl. **21.** 163. DRP. 107241. 11/2. 99.)

Papier. **Friedrich Leopold Marschhausen**, Hasserode a. Harz, *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Papiermaschinensieben u. dgl.* Das Verfahren besteht darin, dafs Dampf in Gestalt eines Flachstrahls in möglichster Nähe des Siebes in senkrechter Richtung auf, bezw. durch das Sieb getrieben wird. (Patentbl. **21.** 107. DRP. 106201. 12/3. 98.)

Otto Pommrich, Remse b. Glauchau, *Vorrichtung zum Einführen der Papierbahn zwischen die Walzen eines Glättwerkes.* (Patentbl. **21.** 123. DRP. 106467. 24/4. 98.)

Max Österheld, Gotha, *Verfahren zur Herstellung von Verpackungskörpern.* Gummierte Papier-, Pappe- oder Gewebeunterlage wird mit darauf geprefster Holzwolleschicht in formgemäfse Stücke geschnitten und zwischen Patrize und Matrize heifs in die gewünschte Form geprefst. (Patentbl. **21.** 174. DRP. 107198. 1/1. 98.)

Leder. **Franz Wartenberger**, Hamburg, *Verfahren zum Unschädlichmachen der bei der Gerbung mittels Pikrinsäure im Leder zurückbleibenden freien Pikrinsäure.* Um die bei der Gerbung mittels Pikrinsäure im Leder zurückbleibende freie Pikrinsäure unschädlich zu machen, wird das fertig gegerbte Leder in ein Bad von unterschwefligsaurem Natrium gebracht. (Patentbl. **21.** 137. DRP. 107109. 27/9. 98.)

Fette u. Öle. **Charles Henry**, Paris, *Verfahren zur Reinigung von Petroleum.* Das Verf. zur Reinigung von Petroleum besteht darin, dafs letzteres mit Kaliumplumbit behandelt wird. (Patentbl. **21**. 161. DRP. 107239. 10/11. 98.)

Bleichen, Appretieren, Färben. **Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)**, Berlin, *Verfahren zur Beschwerung von Seide oder anderen Fasern mit Eiweifskörpern und Formaldehyd.* Man behandelt die Fasern, besonders weifser Seide, unter Benutzung der im Hauptpatent angegebenen Rk. mit Lsgg. von Eiweifskörpern, wie Gelatine, Leim, Albumin oder Caseïn, und Formaldehyd, allenfalls in Verbindung mit Beizen aus Uran, Wismut, Blei, Wolfram, Barium, Antimon, Zinn, Eisen und Gerbstoffen oder Seifen. Man erzielt schon ohne Beizen bei weifser Seide durch mehrmalige Behandlung Beschwerungssätze von 30—50%, welche ganz unschädlich sind, und kann, wenn man daneben, wie bisher allein üblich, die metallischen Beizen der Metalle mit hohen Äquivalentgewichten benutzen will, diese in beträchtlich geringeren Mengen anwenden. Die Seide enthält durch die Formaldehydbehandlung einen sehr hohen Glanz, den krachenden Griff, und wird im Faden bedeutend kräftiger, wodurch sie haltbarer wird und sich leichter spulen läfst. (Patentbl. **21**. 100. DRP. 106958. 25/5. 97. Zus.-Pat. zu 88114. 24/9. 93.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 822 u. C. **96**. II. 1072.)

Bernh. Thies, Coesfeld i. W., *Verfahren und Vorrichtung zum Färben, Bleichen etc. von Textilwaren.* Um eine möglichst gleichmäfsige Behandlung der Ware zu ermöglichen, werden auf die in einem geschlossenen Kessel gepackte Ware gleichzeitig zwei Flottenströme zur Wirkung gebracht, und zwar ein in senkrechter Richtung sich bewegender umkehrbarer und ein in seiner Bewegungsrichtung sich selbstthätig ändernder wagerechter Flottenstrom. Beim Packen der Ware wird dabei ein mittlerer Hohlraum geschaffen, um die Ware verschiebbar zu machen. (Patentbl. **21**. 154. DRP. 107113. 14/9. 98.)

Hölken & Co., Barmen, *Neuerung im Verfahren zum Färben mit Vidalschwarz und verwandten schwefelhaltigen Farbstoffen.* Baumwollgarn wird nach dem Färben mit Vidalschwarz zur Fixierung des Farbstoffs mit einem Zinksalz, z. B. Zinksulfat, chromsaurem Kali und Schwefelsäure nachbehandelt, während man bisher statt des Zinksalzes Kupfersalze anwendet, welche beim Verweben der Baumwolle mit Wolle zur Bildung von Schwefelkupfer von gelbbrauner Farbe Veranlassung gaben u. daher ein Ausfärben der Wolle in hellen, lebhaften Farben unmöglich machten. (Patentbl. **21**. 154. DRP. 107222. 8/4. 99.)

Heinrich Krifsmanek und **Franz Anderieth**, Wien, *Vorrichtung zum Mercerisieren, Bleichen und Waschen von Garnen.* Eine um eine wagerechte Axe sich drehende Trommel, deren Mantel auf der Innenseite schräggestellte Schaufeln trägt, welche beim Umlauf der Trommel die Flotte heben und auf die auf der Trommelaxe aufgesteckte Haspel herabfliefsen lassen, wird zum Mercerisieren etc. angewendet. Es können auch zwei Trommeln auf einer Axe angeordnet sein, wobei die verschliefsbaren Öffnungen der Trommel nach aufsen gekehrt sind. (Patentbl. **21**. 154. DRP. 107379. 13/9. 98.)

Anstriche. **George Samuel Baker** und **William King Baker**, Willesden Junction, London, *Maschine zum Überziehen kleiner Gegenstände mit einer flüssigen oder halbflüssigen Decke.* (Patentbl. **21**. 118. DRP. 106037. 22/11. 98.)

Heinrich Alexander, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer konservierend wirkenden Anstrichmasse für Schiffsböden.* Einer in bekannter Weise hergestellten Anstrichmasse werden Schwermetall-Xanthogenate, insbesondere methyläthyl- oder amylxanthogensaures Kupfer oder Zink in fester Form oder in Schwefelkohlenstofflösung zugesetzt. Diese Xanthogenate sollen sich von anderen Zusätzen dadurch vorteilhaft unterscheiden, dafs ihnen neben der Giftwirkung gleichzeitig auch färbende Eigenschaften zukommen. (Patentbl. **21**. 161. DRP. 107237. 23/9. 98.)

Schlufs der Redaktion: den 26. März 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 16. 18. April.

Allgemeine und physikalische Chemie.

S. W. J. Smith, *Über die Natur der elektrokapillaren Phänomene. I. Ihre Beziehung zu den Potentialdifferenzen zwischen Lösungen.* Die LIPPMANN-HELMHOLTZ'sche Theorie des Kapillarelektrometers umfaſst zwei Annahmen, deren jede gesondert geprüft werden kann. Die erste Annahme ist, daſs die Potentialdifferenz in der Kapillaren der an die Pole des Elektrometers geschalteten elektromotorischen Kraft gleich ist. Das gilt nur, wenn der Depolarisationsstrom, der bei jeder Änderung der natürlichen Potentialdifferenz durch eine äuſsere elektromotorische Kraft der letzteren entgegenwirkt, nur einen verschwindenden Einfluſs ausübt. Die nach einer besonderen Methode angestellten Versuche zur Prüfung des Einflusses des Depolarisationsstromes ergaben, daſs thatsächlich dieser Einfluſs zu vernachlässigen ist. Die zweite Annahme der LIPPMANN-HELMHOLTZ'schen Theorie ist, daſs der elektrische Einfluſs auf die Oberflächenspannung ein rein elektrostatischer ist. Diese Annahme führt zu Schlüssen, die mit der Erfahrung in Widerspruch stehen. Die erste Annahme steht in voller Übereinstimmung mit der NERNST-PLANCK'schen Hypothese, nach der die Potentialdifferenz zwischen gleich konzentrierten Lsgg. von Chlorkalium und Jodkalium vernachlässigt werden kann. Das ergiebt sich besonders, wenn man die absteigenden Äste der Elektrokapillarkurven betrachtet. Die Untersuchung der Beziehungen zwischen den Elektrokapillarkurven für ungleich konzentrierte Lsgg. desselben Salzes macht es wahrscheinlich, daſs die Elektrokapillarkurven auch von anderen Einflüssen als den elektrostatischen abhängig sind. (Z. physik. Ch. **32**. 433—76. 20/3.)
BODLÄNDER.

Charles Alfred West, *Die Dissociationskonstante von Azoimid.* Die Dissociationskonstante des Azoimids in wss. Lsg. wurde vor einigen Jahren von OSTWALD bestimmt, jedoch wurden keine Einzelheiten darüber veröffentlicht. Die Resultate des Vf.'s stimmen mit denen von OSTWALD überein u. zeigen, das Azoimid eine S. etwa von der Stärke der Essigsäure ist. Die Werte für μ, m u. k sind:

v	μ	m	k
10	5,38	0,01397	0,000 0198
100	15,98	0,0415	0,000 0180
1000	45,97	0,1194	0,000 0166

(Proceedings Chem. Soc. **16**. 74. 22/3.) POSNER.

F. Bordas, *Einige Betrachtungen über die Erstarrung des Wassers.* Kühlt man W. auf —10 bis —15° ab, so erstarrt die Fl. von auſsen nach innen. Enthält das W. Prodd. suspendiert oder in Lsg., so findet die Erstarrung des W. in gleicher Weise statt, und man erhält im inneren Tle. des Eisklumpens eine Fl., welche alle in Suspension oder in Lsg. befindlichen Anteile enthält. Da diese Fl. erst bei niederen Temperaturen erstarrt, so kann man durch Abgieſsen der nicht errstarrten Fl. einerseits eine Konzentration der Fl. bewirken, andererseits die erstarrende Fl. von Fremdstoffen befreien. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 805—6. [19/3.*] Paris. Städt. Lab.)
HESSE.

R. Abegg, *Berichtigung.* Zur der früheren Bemerkung (S. 534) über den *Zusammenhang zwischen Dissociationswärmen und intramolekularen Umlagerungen*, die der Dissociation vorangehen, ist nachzutragen, dafs Violursäure und W. einerseits, Flufssäure andererseits nur insofern vergleichbar sind, als alle drei Stoffe grofse absolute Werte der Dissociationswärmen besitzen. Diese sind aber bei Flufssäure positiv, bei W. u. Violursäure negativ. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 626. 12/3. Breslau.) Bodl.

Anorganische Chemie.

Edward Divers und **Tamemasa Haga**, *Die Reaktion zwischen Sulfiten und Nitriten.* Die Rk. eines Nitrits mit schwefliger S. oder mit einem Sulfit, die gewöhnlich als kompliziert angesehen wird, ist sehr einfach. Salpetrige S., in Form nitröser Dämpfe, wird vollständig von einer Lsg. eines Pyrosulfits aufgenommen unter B. von $^{2}/_{3}$ n. Hydroximidosulfat:

$$HONO + (KSO_2)SO_3K = HON(SO_3K)_2.$$

Wird das normale Sulfit gebraucht, so ist die Rk.:

$$3HONO + 2K_2SO_3 = 2KNO_2 + H_2O + HON(SO_3K)_2.$$

Schweflige u. salpetrige S. können benutzt werden, um die Natur dieser Rk. zu zeigen und zu beweisen, dafs weder die Base des Nitrits, noch die des Sulfits an der Sulfonierung Anteil haben. Ein Sulfit wirkt auf ein Nitrit bei Ggw. freien Alkalis nicht ein, und ein Pyrosulfit hört auf zu reagieren, sobald es durch seine Einw. auf das Nitrit zum normalen Sulfit geworden ist. Die Sulfonierung eines Nitrits erfordert immer saure Beschaffenheit der Lsg., und nach Ansicht der Vff. reagiert überhaupt nur die freie salpetrige S. Kohlensäure oder saure Karbonate bewirken langsame Einw. eines normalen Sulfits auf ein Nitrit. Die früheren Behauptungen von Claus, Berglund u. Raschig, dafs bei der Sulfonierung eines Nitrits Alkalihydroxyd entsteht, werden widerlegt.

Leitet man Schwefeldioxyd in eine Lsg. von Natrium- oder Kaliumnitrit und -hydroxyd, so wird letzteres in normales Sulfit verwandelt, bevor die Sulfonierung beginnt. Es wird dann viel früher Pyrosulfit gebildet, als es zur Sulfonierung des Nitrits verbraucht werden kann, weil das noch vorhandene normale Sulfit die Rk. verlangsamt. Ist schliefslich die Menge des normalen Sulfits genügend vermindert, so verschwindet das Pyrosulfit schneller, als es gebildet wird, und es hinterbleibt Hydroximidosulfat als einziges Endprod. Wird an Stelle des Hydroxyds normales Carbonat genommen, so geht die Sulfonierung unter gleichzeitiger B. von saurem Carbonat und Sulfid vor sich, und, so lange noch normales Carbonat vorhanden ist, wird Hydroximidosulfat gebildet. Schliefslich wird das Sulfit u. das saure Carbonat von Schwefeldioxyd zur Sulfonierung der letzten Mengen salpetriger S. aufgebraucht. Da nur die salpetrige S. selbst sulfoniert wird, mufste das Nitrit jeder Base für diese Rkk. geeignet sein, und in der That haben die Vff. auch andere Nitrite mit Erfolg benutzt. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 70—71. 22/3.) Posner.

André Brochet, *Über die elektrolytische Bildung des Kaliumchlorats.* Im Anschlufs an seine Versuche über die B. des Hypochlorits in Ggw. von Chromat (S. 452) berichtet der Vf. über Versuche, die zur Aufklärung der B. des Chlorats dienen sollten. Während man bei der Elektrolyse der neutralen Lsg. von KCl in Ggw. von Chromat einen Gehalt an Hypochlorit von 7,3 chlorometrischen Graden erreicht, gelangt man nur bis zu 1°, wenn die Lsg. 1% freies Alkali enthält. Bei höherer Alkalinität entspricht die Chloratausbeute fast der gesamten Chlorentladung. Die Chloratbildung erfolgt in neutraler kalter Lsg. nach Ansicht des Vf.'s nur auf

Kosten des primär entstandenen Hypochlorits. Die Sauerstoffentwickelung rührt dabei nicht von der Elektrolyse des W. her, sondern von dem Sauerstoffverlust bei der Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat. Elektrolysiert man eine neutrale Chlorkaliumlsg. in Ggw. von Bichromat, so wird die orangefarbene Lsg. gelb, ohne daſs die Fl. alkalisch wird. Läſst man die Lsg. dann stehen, so nimmt der Gehalt an Hypochlorit stark ab, und die Farbe wird allmählich wieder orange. Der Vf. glaubt, daſs zuerst das Bichromat in Chromat übergeht u. dabei unterchlorige S. entbindet. Diese verwandelt Hypochlorit in Chlorat, indem sie selbst sich zu Chlorsäure oxydiert, die neue unterchlorige S. frei macht, welche sich wieder in Chlorsäure verwandelt. Das geht so lange fort, als noch Hypochlorit vorhanden ist. Ist es verschwunden, so verwandelt die Chlorsäure, indem sie selbst in Chlorat übergeht, das Chromat in Bichromat. Bei der Umlagerung der unterchlorigen S. in Chlorsäure (u. Salzsäure) wird auch Sauerstoff frei. In warmer u. in stark alkalischer Lsg. erfolgt die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat rascher als in neutraler u. kalter Lsg. Aber auch hier ist wahrscheinlich Hypochlorit das primäre Prod. der Elektrolyse. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 718—21. [12/3.*].) BODLÄNDER.

D. Vorländer und **R. v. Schilling**, *Darstellung und Eigenschaften der wasserfreien Überchlorsäure.* An Stelle der bisher gebräuchlichen Verff. zur Darst. von *Überchlorsäure* empfehlen Vff. folgende Vorschrift: In einem, in ein Ölbad gesenkten Fraktionierkolben von etwa 300 ccm Inhalt (mit 75 cm langem Kühlrohr) unterwirft man 50 g gepulvertes Kaliumperchlorat mit 150—175 g konz. H_2SO_4 (96—97,5 %) der Dest. unter vermindertem Drucke; zwischen die mit Eis u. NaCl gekühlte Vorlage u. die Saugpumpe schaltet man ein mit Natronkalk oder KOH gefülltes Rohr ein u. dichtet die Teile zwischen diesem Rohr und dem Kolben mittels Asbest und Wasserglas. Bei 50—70 mm Druck beginnt wasserfreie Überchlorsäure bei 135—145° überzugehen; man steigert die Badtemperatur allmählich auf 155—160°, bis die Dest. nachläſst, und erhitzt schlieſslich noch auf 180—190°; der Überchlorsäuredampf kann im Vakuum weit über den von ROSCOE bei gewöhnlichem Drucke beobachteten Zersetzungspunkt von 92° erhitzt werden. Die durch Chlordioxyd gelblich gefärbte, durch H_2SO_4 verunreinigte rohe S. wird am besten sogleich nach der Dest. aus dem Wasserbade rektifiziert; bei 50—70 mm Druck u. Badtemperatur von 45—65° gehen 18—21 g reine, farblose S. über. Kp_{56}. 39° (Hg im Dampf). $D^{22}{}_4$. 1,764. Die S. erstarrt nicht beim Abkühlen mit fester CO_2 u. Ä. u. zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren unter Dunkelfärbung; bleibt die dunkel gefärbte S. an der Luft stehen, so zerflieſst das anfangs gebildete Monohydrat, u. eine bräunliche amorphe Substanz scheidet sich ab. Die Lsg. in Chlf. färbt sich ebenfalls bald gelb, und an der Luft bildet sich das Monohydrat; beim Aufgieſsen der Lsg. auf P_2O_5 erfolgt äuſserst heftige Explosion. Die S. ist unl. in CCl_4 u. Bzl. u. reagiert heftig damit.

Von wesentlichem Einflusse auf die Haltbarkeit der rohen S. sind Konzentration u. Menge der angewandten H_2SO_4. Die B. von Zersetzungsprodd., welche sich dem Destillate beimischen, wird wahrscheinlich durch das in der hochprozentigen H_2SO_4 vorhandene SO_3 veranlaſst, eine stärkere als 98%ige H_2SO_4 kann wegen der zu befürchtenden Zers. nicht angewendet werden; andererseits aber geht bei Anwendung 92—93%ig. H_2SO_4 anfangs wohl wasserfreie S. über, dann aber folgt wasserhaltige, welche infolge der B. von krystallisiertem Monohydrat den Kühler verstopft.

Trotz Ggw. eines groſsen Überschusses an konz. H_2SO_4 bleibt Überchlorsäure im Kolben zurück, u. zwar wird die Zerlegung des Perchlorates mit der Vermehrung des Kaliumhydrosulfates erschwert oder ganz verhindert. Die Ausbeute an Überchlorsäure wird um so gröſser, je mehr H_2SO_4 auf das Perchlorat wirkt.

Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure wirken als schwache SS. auf Kaliumperchlorat nicht ein. (LIEBIG's Ann. **310**. 369—80. 22/3. Halle a/S. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

A. Scott, *Die Darstellung reiner Bromwasserstoffsäure.* Vf. empfiehlt die Anwendung von schwefliger S. als besseres u. bequemeres Agens zur Darst. von Bromwasserstoffsäure als roten Phosphor, selbst wenn derselbe nach Stas von Chloriden befreit ist. Fast alle Präparate von Phosphor enthalten eine gewisse Menge Arsen, das durch die Einw. der Broms in Arsentribromid verwandelt wird u. mit der Bromwasserstoffsäure überdestilliert. Es giebt Anlaſs zur B. von Arseniten u. Arsenaten in den aus der S. dargestellten Bromiden. Durch zwei- oder dreimalige Dest. wird die Bromwasserstoffsäure leicht von der zugleich gebildeten Schwefelsäure getrennt, und zur Sicherheit kann man noch bei der letzten Dest. eine kleine Menge Bariumbromid zusetzen. Die Reinheit der so dargestellten S. ist, wie Titrationen zeigen, sehr groſs. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 69. 22/3.) Posner.

R. L. Taylor, *Die Einwirkung von Jod auf Alkalien.* Fügt man die berechnete oder eine gröſsere Menge von Alkali zu einer Dezinormaljodlsg. und dann sofort ein Bicarbonat, so werden 88—94% des Jods in Freiheit gesetzt, ein so groſser Anteil des Jods hat also mit dem Alkali unter B. von Hypojodit u. Jodid reagiert. Läſst man zwischen dem Mischen der Jodlsg. mit dem Alkali und der Zugabe des Bicarbonats kurze Zeit vergehen, so zeigte sich, daſs sich das Hypojodit auch bei gewöhnlicher Temperatur mit groſser Schnelligkeit zers. Die Beständigkeit des Hypojodits hängt von der Verdünnung ab. Dies erklärt die genauen Resultate, die mit sehr verdd. Lsgg. erhalten wurden, u. die früheren Miſserfolge, die B. von Hypojodit bei Verwendung starker Jodlsgg. oder von festem Jod nachzuweisen. Das gebrauchte Jod war in Jodkaliumlsg. zwl. Die einzige Einw, die sich bei Gebrauch verschiedener Mengen von dieser zeigte, war eine Veränderung der Alkalimengen, die zur Vollendung der Rk. nötig war. Vf. schlieſst, daſs die Einw. von Jod auf Alkalien in der Kälte im ersten Augenblick immer dieselbe ist, nämlich B. von Hypojodit und Jodid, u. daſs das Hypojodit je nach der Konzentration mehr oder weniger schnell unter B. von Jodat u. Jodid zers. wird. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 70. 22/3.) Posner.

R. Nasini, F. Anderlini und **R. Salvadori**, *Über einige noch nie beobachtete Linien im ultraroten Teil des Argonspektrums.* Vff. haben das Spektrum eines Gases photographiert, das sie aus einer Fumarole des Vesuvs gewannen, gleich mit Gasen aus der Hundsgrotte, aus den Albulischen Wässern etc. fanden u. für identisch mit dem *Argon* der Luft, resp. einem seiner Begleiter halten. Neu beobachtet wurden im Spektrum dieses Gases in seinem ultraroten Teile Linien folgender Wellenlängen: λ = 798,0; 803,0; 814,0; 832,0; 845,0; 857,5. (Gaz. chim ital. **30**. I. 189—91. 1/3. [November 1899.] Allgem. chem. Univ.-Inst. Padua.) Roth.

A. Scott, *Ein neues Sulfid des Arsens.* Wenn Phosphor, der, wie fast immer der Fall ist, etwas Arsen enthält, mit Salpetersäure oxydiert u. die Lsg. eingekocht wird, so färbt sich, wenn nicht zu viel Salpetersäure angewandt worden ist, die Fl. bei einem gewissen Konzentrationsgrade braun. Von dieser Braunfärbung ist bekannt, daſs sie auf die Ausscheidung von metallischem Arsen durch die Reduktionswirkung der phosphorigen S. zurückzuführen ist. Wird, bevor die Konzentration so weit fortgesetzt worden ist, die Fl. verdünnt, Schwefeldioxyd eingeleitet und erwärmt, so entsteht ein gelber Nd. von Arsentrisulfid, indem die schweflige S. von der phosphorigen S. zu Schwefelwasserstoff reduziert wird. Diese Rk. kann als Nachweis für Arsenate benutzt werden, indem man zur betr. Lsg. etwas Phosphortrichlorid u. schweflige S. zusetzt u. beim Erwärmen das Auftreten des gelben Nd. beobachtet. Läſst man jedoch diese Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken, so entsteht ein dunkelbrauner Nd., der fast vollständig aus einem neuen Arsensulfid von der Formel As_3S besteht. Er kann durch wiederholte Behandlung mit Ammoniak, das etwas Schwefelwasserstoff aufgenommen hat, von dem gewöhnlich daneben entstandenen Trisulfid

befreit werden. Das neue Sulfid wird von Ammoniak, farblosem Ammoniumsulfid und CS_2 nicht angegriffen, ist aber l. in gelbem Schwefelammonium und giebt mit Kalilauge eine ebensolche braune Lsg., wie Realgar. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 69—70. 22/3.) POSNER.

H. T. Calvert, *Die Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffsuperoxyds.* Nach einer von BREDIG und Müller von BERNECK (S. 323) angegebenen Methode, die auf wiederholter Dest. von käuflichen Wasserstoffsuperoxydlsgg. bei 35—50 mm Quecksilberdruck beruht, wurde eine 4,5%ige Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd erhalten, die völlig rein war, u. die spezifische Leitfähigkeit $k = 2,89. 10^{-8}$ besafs. Die Dielektrizitätskontante wurde von DRUDE an einer 45,9%ig. reinen Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd bestimmt. Aus dem dabei erhaltenen Wert 84,7 ergiebt sich für reines Wasserstoffsuperoxyd nach der Mischungsregel der Wert 92,8, also ein gröfserer als für Wasser (81). Das Wasserstoffsuperoxyd zeigt keine anomale elektrische Absorption, enthält also keine Hydroxylgruppen. Beide Ergebnisse stehen mit den Erwartungen von BRÜHL im Einklang. (WIEDEMANN's Ann. [4] **1**. 483—85.) BODL.

de Forcrand, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Baryt.* Setzt man zu einer verd. H_2O_2-Lsg. Barytlsg., so entsteht ein weifser Nd., gewöhnlich als *Bariumdioxydhydrat* bezeichnet. Obwohl dieser Nd. swl. ist, kann man, wenn man in sehr stark verd. Lsg. arbeitet, die Verb. in Lsg. behalten. Vf. bestimmte die Wärmemengen, welche bei Zusatz von $^1/_2$, 1, 2, 3, 10 u. 12 Mol. H_2O_2 entwickelt werden. Wenn man aus den gefundenen Werten: +3,121, +4,350, +7,801, +8,552, +12,261 u. +13,586 eine Kurve konstruiert, so setzt diese sich aus drei fast geraden Linien zusammen, welche bei 2 Mol. H_2O_2 u. 10—12 Mol. H_2O_2 einen Winkel bilden. Es scheinen sich also nach einander zwei Verbb.: $BaO \cdot 2H_2O_2$ u. eine an H_2O_2 sehr reiche Verb., zu bilden. Erstere Verb. hat die Konstitutionsformel $HO \cdot O \cdot Ba \cdot O \cdot OH$. Nach den thermochem. Berechnungen (vgl. Original) scheint dieselbe sich wie ein Glykol zu verhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 716—18. [12/3.*].) HESSE.

de Forcrand, *Über die Bariumperoxydhydrate.* Seine früheren Unterss. (vorst. Ref.) fortsetzend, berichtet Vf. über die Einw. von H_2O_2 auf Barytw. Zur Anwendung kamen konzentriertere Lsgg. als bei der ersten Unters. benutzt worden waren, und liefs Vf. nacheinander $^1/_2$, 1, 2, 3 u. 10 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. BaO einwirken. Er berichtet über die Zus. des bei dieser Rk. entstehenden Nd., die Zus. der erhaltenen Lsg. und die dabei beobachteten thermischen Erscheinungen. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 778 bis 780. [19/3.*].) HESSE.

V. Zunino, *Über ein neues Aluminiumhydrat.* Vf. beschreibt ein neues relativ beständiges *Aluminiumhydrat*, $Al_2O_3 + 5H_2O$, weifse bis bleigraue, voluminöse leichte M., unl. in W., NH_3 u. A., l. in HCl u. HNO_3. Dasselbe entsteht, wenn man einige Stücke dicken Aluminiumdrahtes einige Augenblicke in Quecksilber taucht, abwischt und feuchter Luft aussetzt. Je feuchter die Luft, um so schneller bildet sich das Hydrat. Aufser durch Trockenheit wird seine B. noch beeinträchtigt, wenn man durch den Aluminiumdraht einen starken elektrischen Strom gehen läfst. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 194—99. 1/3. [12/12. 1899.] Chem. Univ.-Inst. Modena.) ROTH.

Georges Maronneau, *Über die Darstellung von Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Chromphosphüren.* Durch Erhitzen eines Gemenges von 100 Tln. Kupferphosphür mit 10 Tln. Eisenfeile im elektr. Ofen (5 Min. mit einem Strom von 900 Amp. u. 45 Volt) wird das *Eisenphosphür*, Fe_2P, grauweifse, glänzende Nadeln, D. 6,57, unl. in SS., l. in einem Gemisch von HNO_3 und HF erhalten. — Das in gleicher Weise dargestellte *Nickelphosphür*, Ni_2P, krystallisiert in hellgrauen, glänzenden Nadeln,

D^{15}. 6,3. — *Kobaltphosphür*, Co_2P, glänzende Nadeln, D^{15}. 6,4. — *Chromphosphür*, CrP, grüne Nadeln, D^{15}. 5,71, unl. in SS. (C. r. d. l'Acad des sciences **130**. 656 bis 658. [5/3.*] Lab. v. MOISSAN.) HESSE.

L. Pesci, *Über die Merkuriammoniumverbindungen.* (Gaz. chim. ital. **30**. I. 130—49. — C. **99**. II. 699.) ROTH.

H. Brereton Baker, *Die Dampfdichten von getrocknetem Quecksilber u. Merkurochlorid.* Für Ammoniumchlorid hat sich gezeigt, daſs seine Dampfdichte normal ist, wenn dasselbe sorgfältig gereinigt und getrocknet ist, was darauf hinweist, daſs zu seiner Dissociation Feuchtigkeit notwendig ist. Vf. versucht ob gereinigtes und getrocknetes Merkurochlorid sich beim Verdampfen ähnlich verhält. Die Verss. wurden mit einer besonderen Modifikation des VICTOR MEYER'schen App. in einer Stickstoffatmosphäre bei 448° ausgeführt. Als Mittel aus fünf Bestimmungen ergab sich die DD. zu 217,4. Eine ebenso ausgeführte Bestimmung mit ungetrockneter Substanz im selben App. gab 118,4. Erhitzt man Gold im Dampf von getrocknetem Merkurochlorid, so entsteht kein Goldamalgam, wohl aber bei Verwendung von unvollständig getrocknetem Material. Trockenes Merkurochlorid scheint also bei 448° die Formel Hg_2Cl_2 zu haben. Ähnliche Verss. wurden mit sorgfältig gereinigtem u. getrocknetem Quecksilber bei 448° ausgeführt. Das Mittel von drei Bestimmungen in einer Stickstoffatmosphäre war 108,1, so daſs das Molekül von trockenem Quecksilber bei dieser Temperatur einatomig ist. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 68. 22/3.) POSNER.

Richard Přibram, *Über das Austrium.* Vf. untersuchte den *Orthit* von Arendal, in dem LINNEMANN das *Austrium* gefunden zu haben glaubte, und isolierte, indem er sich genau an dessen Vorschrift hielt, ein Sulfat, das sich als mit basischem *Galliumsulfat* identisch erwies, wie dies schon LECOQ DE BOISBAUDRAN vermutet hat. Als Vf. den Orthit mit Salzsäure aufschloſs und einen Teil der Metalle mit Oxalsäure erst in saurer, dann in neutraler Lsg. fällte, erhielt er ein Filtrat, welches mit Ammoniak einen Nd. gab, der das Ga enthielt. Durch Lösen dieses in Salzsäure, Versetzen mit KOH, Wiederfällen mit CO_2 und Extrahieren des $Al(OH)_3$ mit Eg. entfernte er Fe u. Al und erhielt nach nochmaligem Lösen in Salzsäure durch Fällen mit H_2S, Na_2S u. CO_2 drei Ndd., die er in H_2SO_4 löste. Nach Entfernung der überschüssigen H_2SO_4 durch Abrauchen und Lösen der Sulfate in W. fiel beim Aufkochen der Lsg. basisches Galliumsulfat (I.), aus dem Filtrat davon nach Zusatz von Ammoniak ein anderer Teil II., während die Mutterlauge beim Abdampfen ein Präparat III. zurückliefs.

Die Unters. der von FRANZ EXNER, Wien, bestimmten Funkenspektra der drei Präparate im Ultraviolett ergab, abgesehen von den zwei Linien des Ga und den bekannten von Ca, Na, Al, Si, Mg, Fe und Spuren Zn, die aber in keiner Weise störend wirkten, zwei neue Linien in I., 18 neue Linien in II. und vier neue Linien in III. Da hierdurch die Ggw. eines oder mehrerer neuer Elemente wahrscheinlich gemacht wird, so behält sich Vf. den Namen Austrium, wie die weitere Unters. auf diesem Gebiete vor. (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien **109**. 2/1.; Monatshefte f. Chemie **21**. 148. Sep. v. Vf.) RUFF.

Organische Chemie.

William A. Bone und **C. H. G. Sprankling**, *Die sym-Dipropyl-, sym-Diisopropyl- und αα'-Propylisopropylbernsteinsäuren.* In Fortsetzung ihrer früheren Untersuchungen über alkylierte Bernsteinsäuren haben die Vff. die genannten SS. dargestellt und zeigen, daſs jede derselben, entgegen der Beobachtung von AUWERS (LIEBIG's Ann. **292**. 164; C. **96**. II. 580) in zwei stereoisomeren inaktiven Formen

existiert. Bei allen SS. liefert jedes der Stereoisomeren mit Acetylchlorid ein eigenes Anhydrid, welches mit Anilin eine charakteristische Anilidosäure giebt. Jedes Isomere wurde beim Erhitzen unter Druck mit starker Salzsäure zu einem mehr oder weniger bedeutenden Teil in die entgegengesetzte Form umgewandelt. Die Trans-SS. werden beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170° vollständig in Cis-Anhydride verwandelt. Die Vff. diskutieren schliefslich die Dissociationskonstanten (K) der neuen SS. in ihrem Verhältnis zu denen der anderen alkylierten Bernsteinsäuren. Besonders bemerkenswert ist der sehr grofse Unterschied zwischen den Werten für Trans- und Cis-sym-Diisopropylbernsteinsäure.

Folgende Zusammenstellung giebt die Haupteigenschaften der Verbb. an:

	Trans-Säure			Cis-Säure		
	F. der S.	K	F. d. Anilidosäure	F. der S.	K	F. d. Anilidosäure
	Grade		Grade	Grade		Grade
s-Dipropylbernsteinsäure .	182—183	0,025	184—185	121	0,049	101—102
s-Diisopropylbernsteinsäure .	226	0,0108	201—202	171	0,2300	184—185
$\alpha\alpha_1$-Propylisopropylbernsteinsäure	192—194	0,0147	147—149	151—152	0,0295	flüssig

(Proceedings Chem. Soc. **16**. 71—72. 22/3.) POSNER.

Paul Cohn und **Siegfr. Taufs**, *Über Acetessigsäurementhylester*. Durch vierstündiges Erhitzen von *Menthol*, $C_{10}H_{19}\cdot OH$, mit Acetessigester auf 140—150° entsteht der *Acetessigsäurementhylester*, $CH_3\cdot C(OH):CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$; Nadeln, F. 30—32°, Kp$_9$. 145° (vgl. COHN, Monatshefte f. Chemie **21**. 200; C. **1900**. I. in nächster Nr.). — Das *Phenylhydrazid* dieses Esters, $CH_3\cdot C(NH\cdot NH\cdot C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$, krystallisiert aus A. in monoklinen Tafeln, F. 82—83°; sehr wenig beständig. — Die beiden Verbb. wurden von KREIDL auf ihr physiologisches und von GRASSBERGER auf ihr bakteriologisches Verhalten geprüft. Beide Präparate wirken ähnlich wie Menthol, doch erscheint ihre Verwendbarkeit ausgeschlossen, da sie das Atmungszentrum lähmen. Eine nennenswerte keimtötende Kraft ist keiner der beiden Substanzen eigen. — Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf das Hydrazid entstehen nur Spuren eines Indolderivates; HgO erzeugt ein rotes, amorphes Prod., wahrscheinlich den Azokörper, $CH_3\cdot C(N:N\cdot C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. — Bei der Umsetzung des Natracetmenthylesters mit Jodalkylen u. Säurechloriden schied sich zwar Halogennatrium ab, doch waren einheitliche Prodd. nicht zu erzielen. — Mit naszierender Blausäure vereinigte sich der Ester dagegen recht glatt zum *β-Cyan-β-oxybuttersäurementhylester*, $CH_3\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19} + {}^1/_2 H_2O$; verfilzte Nädelchen aus A. + wenig W., F. 73—76°; ll. — Na-Salz. Krystallinische, wenig beständige M.; swl. in Bzl., Ä., leichter in $CHCl_3$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 731 bis 734. 26/3. [27/2.] III. chem. Univ.-Lab. Wien.) STELZNER.

Hugo Schiff, *Über Polyaspartsäuren*. (LIEBIG's Ann. **310**. 301—15. — C. **1900**. I. 717.) HELLE.

Julian L. Baker und **Thomas H. Pope**, *Mannogalaktan und Lävulomannan, zwei neue Polysaccharide*. Die Vff. beschreiben zwei neue Kohlehydrate, das eine erhalten aus Strychnos potatorum, das andere aus Phytelephas macrocarpa. Die beiden Kohlehydrate sind sehr beständig, und die Vff. haben die bei ihrer Hydrolyse

entstehenden Prodd. studiert. Dieselben sind für ersteres Galaktose und Mannose, für letzteres Mannose und ein anderer Zucker, der zwar noch nicht als solcher isoliert werden konnte, aber alle Eigenschaften der Lävulose zeigt. Mit Rücksicht auf die relativen Mengen der verschiedenen Zucker schlagen die Vff. die Namen *Mannogalaktan* und *Lävulomannan* vor. Sie geben mit Jod keine Farbrk., auch konnten weder Acetylprodd., noch Phenylhydrazinverbb. erhalten werden.

Mannogalaktan. Die gepulverten Strychnosnüsse werden mit h. verd. Alkali extrahiert und die filtrierte Lsg. mit FEHLING'scher Lsg. gefällt. Es fällt ein unl. blaues Kupfersalz, das mit S. zers. wird. Aus der sauren Lsg. fällt A. das Kohlehydrat. Schneeweifses, amorphes Pulver, ll. in k. W., sll. in h. W. Die Zus. entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$. Spezifische Drehung in wss. Lsg. $[\alpha]_D^{15} = +74°$. Nach der Hydrolyse mit S. ist $[\alpha]_D = +58{,}8°$, was etwa dem Verhältnis von 2 Tln. Galaktose zu 1 Tl. Mannose entspricht. Diesem Verhältnis entspricht auch die bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehende Menge Schleimsäure. *Dibenzoylverbindung*, $C_6H_8O_5(COC_6H_5)_2$. Amorph, l. in Bzl., A. und Eg. Ohne bestimmten F. $[\alpha]_D$ in Eg.-Lsg. $= +23°$.

Lävulomannan. Da sich diese Verb. mit heifsem, wss. Alkali zers., mufs die Extraktion der Phytelephasnüsse in der Kälte ausgeführt werden. Sonst wird wie oben verfahren. Die durch Zers. des Kupfersalzes erhaltene saure Fl. setzt beim Stehen einen dicken, weifsen Nd. ab, der sich in h. W. löst. Beim Kochen der Fl. scheidet sich dann das unl. Lävulomannan ab. Weifses, amorphes Pulver von der Zus. $C_6H_{10}O_5$. $[\alpha]_D$ in verd. Alkali $= -44{,}1°$. Nach der Hydrolyse mit Salzsäure ist $[\alpha]_D = +9{,}5°$; dies entspricht ungefähr 20 Tln. Mannose auf 1 Tl. Lävulose. Eine annähernde Bestimmung der Mannose nach der Hydrazinmethode zeigt, dafs wenigstens 90% des Zuckergemisches Mannose sind. *Dibenzoylverbindung*, $C_6H_8O_5\cdot(COC_6H_5)_2$. Amorph, l. in Bzl., A. und Eg. $[\alpha]_D$ in Eg.-Lsg. $= -74°$. (Proceedings **16**. 72—73. 22/3.) POSNER.

Julius Stieglitz und **Ralph H. Mac Kee**, *Über die Sauerstoffäther der Harnstoffe: Methylisoharnstoff.* Bei der Fortsetzung ihrer früheren Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1494; C. **99**. II. 111) fanden die Vff., dafs, während die Carbodiimide, z. B. $C(:N\cdot C_6H_5)_2$, am glattesten u. schnellsten durch Na-Alkoholat in Isoharnstoffäther übergeführt werden, Verbb. wie das Phenylcyanamid, den wahren Nitrilen analog, am besten reagieren, wenn man in ihre Lsg. in viel A. etwas trockenen Chlorwasserstoff einleitet. Die Alkylphenylcyanamide, $C_6H_5\cdot NR\cdot CN$, setzen sich langsam nach letzterem, schneller nach ersterem Verf. in Isoharnstoffäther um. Die Bedingungen für die Aufnahme von A. scheinen im allgemeinen weniger von der Konstitution, als von den Eigenschaften der Cyanamide abzuhängen; diejenigen Cyanamide, welche mit Basen leicht Salze bilden, reagieren am glattesten in Ggw. von SS., die Cyanamide mehr basischen Charakters führt man dagegen besser mittels Na-Alkoholat in Isoharnstoffäther über. — Das *Methylphenylcyanamid*, $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CN$, Platten vom F. 30,5°, stellten die Vff. aus dem entsprechenden Thioharnstoff mittels alkal. Bleilsg. dar, während es WALLACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1872; C. **99**. II. 306) aus Methylanilin u. Bromcyan gewonnen hat. Trägt man in die gekühlte äthylalkoh. Lsg. desselben langsam Na-Äthylat ein und sättigt die Fl. nach zwei Tagen mit CO_2, so scheidet W. den *as.-Äthylisophenylmethylharnstoff* (*Iminophenylmethylcarbaminsäureäthylester*), $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C(OC_2H_5):NH$, als Öl ab, welches unter 21 mm Druck bei 137° sd. und bei 54° von trockenem HCl-Gas in *Chloräthyl* und *as.-Methylphenylharnstoff*, $(CH_3)(C_6H_5)N\cdot CO\cdot NH_2$, gespalten wird. — Das bräunlichgelbe Pt-Salz, $(C_{10}H_{14}ON_2)_2H_2PtCl_6$, schmilzt bei 160° unter Zers. — Unter Anwendung von Methylalkohol und *Phenyläthylcyanamid*, $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CN$ (Kp_{19}. 153°), liefs sich der isomere *as.-Methylisophenyläthylharnstoff* (*Iminophenyl-*

äthylcarbaminsäuremethylester), $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C(OCH_3) : NH$, bereiten; Öl, das bei —18° noch nicht fest wurde; Kp_{15}. 126°. — Der aus Phenylcyanamid, Methylalkohol und Salzsäure erhältliche *Methylisophenylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(OCH_3) : NH$, bildet schöne Krystalle vom F. 46,5°.

Den ersten Repräsentanten der Sauerstoffäther des Harnstoffs, u. zwar den *Methylisoharnstoff* (*Iminocarbaminsäuremethylester*, *Methoxyformamidin*), $NH_2.C(OCH_3):NH$, stellten die Vff. — in reiner Form bisher nur als Chlorhydrat — auf zwei Wegen dar: durch Behandlung von Silbercyanamid, CN_2Ag_2, mit Methylalkohol + Salzsäuregas unter Eiskühlung u. durch 7—14 Tage langes Stehenlassen einer Lsg. von Cyanamid u. trockenem HCl in viel A. — Chlorhydrat, $C_2H_6ON_2 \cdot HCl$. Vierseitige, schmale Prismen aus A., F. 130° unter Zerfall in Chlormethyl und Harnstoff; sll. in W., A.; die wss., neutral reagierende Lsg. des Salzes nimmt beim Schütteln mit Ag_2O stark alkal. Rk. an, wohl infolge der B. von freier Base. — Pt-Salz, $(C_2H_6ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellorangegelbe Nadeln, F. 178° unter Zers.; sll. in W., ll. in A. — Auch ein, allerdings sehr unbeständiges, Dichlorhydrat scheint der Methylisoharnstoff bilden zu können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 807—12. 26/3. [22/2.] Kent Chemical Laboratory. University of Chicago.) STELZNER.

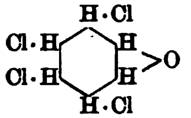
George Young und **Ernest Witham**, *Hydrolyse von Semicarbazonen.* Die Arbeit von KIPPING über Zers. von Semicarbazonen (S. 762) veranlaſst die Vff. zu einer vorläufigen Mitteilung ihrer Unterss. Sie haben vor einiger Zeit beobachtet, daſs Hydrazodicarbamid bei mehrtägigem Kochen mit W. allmählich verschwindet unter Entw. von Ammoniak und CO_2. Durch Erhitzen von Hydrazodicarbamid mit W. im zugeschmolzenen Rohr konnten sie diese Hydrolyse verfolgen und erhielten eine Lsg., die als erstes Prod. der Hydrolyse semicarbazidcarbonsaures Ammonium, $NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot NH_2 \cdot COONH_4$, enthält. Erhitzt man eine wss. Lösung dieses Salzes in einem offenen Gefäſs, so dissociiert es rasch in Ammoniak, CO_2 u. Semicarbazid, welch letzteres weiter hydrolysiert wird. Die Vff. haben nur die Hydrolyse anderer, ähnlich konstituierter Substanzen studiert, darunter auch Benzalsemicarbazon. Es wird beim Kochen am Rückfluſskühler allmählich gelb unter B. von Benzalazin. Beim Erhitzen mit W. im zugeschmolzenen Rohr erhält man eine farblose Lsg., die beim Kochen oder schneller bei Zusatz von Schwefelsäure Benzalazin liefert. In beiden Fällen wird CO_2 entwickelt. Das Filtrat von Benzalazin liefert beim Schütteln mit Benzaldehyd noch eine weitere Menge derselben Substanz. Die B. des Benzalazins aus Benzalsemicarbazon geht wahrscheinlich folgendermaſsen vor sich:

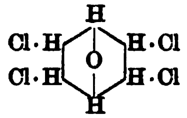
$$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CONH_2 + H_2O = C_6H_5CH : N \cdot NH \cdot COONH_4,$$
$$C_6H_5CH : N \cdot NH \cdot COONH_4 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH_2 + CO_2 + NH_3,$$
$$2C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5 + H_2N \cdot NH_2.$$

Bei der B. des Azins vom p-Tolylbenzylketon, die von KIPPING beschrieben wird, würde der Prozeſs zweifellos durch die Ggw. von freier Essigsäure beschleunigt werden. Die Unters. soll auf die korrespondierenden Thioverbb. u. auf substituierte Hydrazodicarbamide ausgedehnt werden. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 73—74. 22/3.) POSNER.

Roland Scholl und **Wilhelm Nörr**, *Über die Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol.* Aus Bzl. und HClO entsteht nach CARIUS (LIEBIG's Ann. **136**. 324) das Additionsprodukt, $C_6H_6Cl_3(OH)_3$, welches sich in die zuckerartige „Phenose“, $C_6(OH)_6$, umwandeln lieſs. Wie die Vff. fanden, wird das Anhydrid der unterchlorigen S., das *Chlormonoxyd*, Cl_2O, bei 0° und im Dunklen (Bedingungen, unter welchen Chlor auf Bzl. fast nicht reagiert) von dem KW-stoff so leicht aufgenommen, daſs Eiskühlung der Lsg. erforderlich ist. Das im Vakuum eingedunstete Reaktionsprod. bildete einen braunen Sirup, aus welchem sich allmählich Krystalle abschieden. Durch

Digerieren mit k. A. ging die M. zum Teil in Lsg.; zurück blieb ein Gemisch von *α- und β-Benzolhexachlorid*, $C_6H_6Cl_6$, welches durch Behandlung mit Wasserdampf getrennt wurde. — Als der Abdampfrückstand der alkoh. Lsg. mit Wasserdampf destilliert wurde, gingen geringe Mengen *2,4,6-Trichlorphenol*, $C_6H_2Cl_3 \cdot OH$, u. *Phenol*, $C_6H_5 \cdot OH$, über, während das Hauptprod. der Rk., eine *Verbindung* $C_6H_6Cl_4O$, zurückblieb. Aus Eg. wurde diese Substanz durch W. als weißes, amorphes Pulver gefällt, das gegen 60° sinterte, bei 70—75° schm. und sich gegen 200° zers.; bei der Dest. im Vakuum lieferte es ein Öl, das in zwei Fraktionen vom Kp_{15}. 90—92° (Kp_{725}. 199—201°) und Kp_{14}. 185—200° (Kp_{725}. 305—310° nach beträchtlichem Vorlauf) zerlegt werden konnte. —

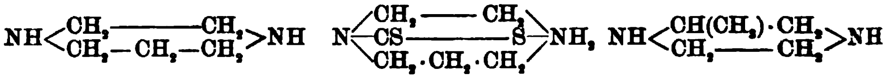
I. 

II. 

Die Verb. $C_6H_6Cl_4O$, welche außer in Lg. und wss. Fll. ll. ist, verhält sich indifferent gegen Cl_2O, Br, rauchende Salpetersäure, Essigsäureanhydrid und Phenylhydrazin; von NaOH wird aus der alkoh. Lsg. leicht NaCl abgeschieden; $KMnO_4$ in Sodalsg. wird in kurzer Zeit reduziert. Für den Körper dürften dementsprechend die ätherartigen Formeln I. und II. in Betracht kommen, von welchen die Vff. die letztere bevorzugen. Die Verb. $C_6H_6Cl_4O$ wäre dieser entsprechend als ein *Tetrachlor-p-hexamethylenoxyd* zu bezeichnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 723 bis 728. 26/3. [8/3.] Chem. Lab. d. Techn. Hochschule. Karlsruhe.) STELZNER.

W. Esch u. W. Marckwald, *Zur Kenntnis des Trimethylenäthylendiamins und des Methylpiperazins.* Von Derivaten des *Trimethylenäthylendiamins* (I.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2040; C. **99**. II. 366) wurden die folgenden dargestellt: Der *Harnstoff*, $(NH_2 \cdot CO)_2N_2C_5H_{10}$, krystallisiert beim Eindampfen der mit K-Cyanat versetzten wss. Lsg. des Chlorhydrats der Base in Tafeln aus, die, aus W. umkrystallisiert, bei 251° schm. — *Diphenyltrimethylenäthylendithioharnstoff*, $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CS)_2N_2C_5H_{10}$, aus der Base und Phenylsenföl in A.; glänzende, wl. Krystalle; F. 216—217° unter Bräunung. — Das *Thiocarbamat* (II.) bildet sich beim Eintröpfeln von CS_2 in die A.-Lsg. des Diamins; Krystalle, F. 233° unter Zers. — *Dibenzolazotrimethylenäthylendiamin*, $(C_6H_5 \cdot N : N)_2N_2C_5H_{10}$, entstand, als zur diazotierten Lsg. von 0,93 g Anilin in 40 ccm $^1/_2$-n.-Schwefelsäure die Auflösung von 0,87 g salzs. Trimethylenäthylendiamin in 40 ccm n.-NaOH hinzugefügt wurde; gelbe Krystalle aus A. oder Lg., F. 118°. — Das *Methylpiperazin* (III.) ist nach dem Verf. von STOEHR (J. pr. Chem. [2] **51**. 473;

I. II. III.



C. **95**. II. 35) nur schwer zugänglich; leicht erhält man es auf folgendem Wege: Propylendiamin wird in alkal. Lsg. mit p-Toluolsulfochlorid zum *Di-p-toluolsulfopropylendiamid*, $CH_3 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, vereinigt; Krystalle aus wenig A. oder Bzl., F. 103—104°; wl. in A.; unl. in W., Lg. — Da die Alkalisalze dieses Sulfamids in ihren Lsgg. teilweise hydrolytisch gespalten sind, wurde behufs Bereitung des *Di-p-toluolsulfomethylpiperazids*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2N_2C_5H_{10}$, das mittels Na-Alkoholat gefällte u. getrocknete Na-Salz des Sulfamids, eine in abs. A. u. Ä. unl., aus der Luft begierig CO_2 aufnehmende Krystallmasse, mit Äthylenbromid 5 Stdn. auf 130—140° erhitzt; das Reaktionsprod. bildete eine krystallinische, in Aceton ll., in A. zwl. M. vom F. 174°. — Die Spaltung des Sulfamids mit Salzsäure bei 160° oder mit Schwefelsäurechlorhydrin (MARCKWALD, v. DROSTE-HÜLSHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3261; C. **99**. I. 345) ergab das Methylpiperazin (III.),

das durch Erhitzen mit festem KOH wasserfrei wurde u. erstarrte; F. 62°, Kp_{758}. 151°. — Au-Salz, $C_6H_{12}N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Gelbe Kryställchen, F. 220° unter Zers.; zl. in W., A. — Auf Zusatz von CS_2 zur alkoh. Lsg. der Base fiel das Thiocarbamat, $C_8H_{12}N_2S_2$, in wl. Krystallen aus, die bei 193—194° unter Zers. schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 761—64. 26/3. [14/3.] II. Chem. Univ.-Lab. Berlin.) STELZNER.

W. Marckwald, *Über das Dimethylenimin.* Die durch Abspaltung von HBr aus dem Bromäthylamin entstehende Base C_2H_5N ist von GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1049; C. **88**. 737), GABRIEL und STELZNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2929; C. **96**. I. 95), sowie von DUDEN und MACINTYRE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 483; C. **1900**. I. 664) als „*Vinylamin*", $C_2H_3 \cdot NH_2$, von HOWARD u. MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2036; C. **99**. II. 365) als *Dimethylenimin*, $\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!>NH$, angesprochen worden. Der Vf. verteidigt letztere Auffassung als die richtige, weil die Benzol- u. p-Toluolsulfonsäurederivate der Base in Alkalien unl. sind und unter keinen Bedingungen Salze bilden, während erfahrungsgemäfs bei der Kleinheit des Radikals C_2H_3 ein Sulfamid der Konstitution $C_2H_3 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (oder $\cdot C_6H_4 \cdot CH_3$) mit Leichtigkeit Salze bilden sollte. Ferner hat es sich gezeigt, dafs $KMnO_4$ von der Base weder in saurer, noch in alkal. oder wss. Lsg. reduziert wird — ein Umstand, der ebenfalls gegen die Anwesenheit eines ungesättigten Radikals $CH_2 : CH \cdot$ spricht. — Den Wert *der Hinsberg'schen Reaktion* hält der Vf. durch die neueren Unterss. nicht für wesentlich vermindert, um so weniger, da man die eventuell zu erwartenden Komplikationen der Methode jetzt kennt, und da ihm WILLSTÄTTER mitgeteilt hat, dafs die *Benzolsulfosäurederivate des Dihydrocarvylamins u. Dihydroeucarvylamins*, welche in wss. Lsg. keine Na-Salze bilden (WILLSTÄTTER, LESSING, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 557; C. **1900**. I. 665), dies bei gänzlichem Ausschlufs von W. u. Anwendung von Na-Äthylat thun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 764—66. 26/3. [13/3.] II. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Ernst Beutel, *Über die Tolylbiguanide und das Benzylbiguanid.* Die genannten Biguanide, resp. ihre Chlorhydrate entstehen durch Einw. von Dicyandiamid auf die Chlorhydrate der Toluidine und des Benzylamins; die durch einfache Addition entstehenden Verbb., z. B. $NH_2 \cdot CNH \cdot NH \cdot C(: NH)NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, HCl sind den schon bekannten Biguaniden analog gebaut. Molekulare Mengen der Komponenten werden zur B. des *o-Tolyl-*, *m-Tolyl-*, *p-Tolyl-* u. *Benzylbiguanidchlorhydrates* auf etwa 133°, 148°, 137°, 157° erhitzt. Die Chlorhydrate der Tolylbiguanide krystallisieren in langen monoklinen Spiefsen mit je $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, das beim Liegen an der Luft entweicht; das Chlorhydrat des Benzylbiguanids bildet grofse, wasserfreie Tafeln. Die FF. der o-Tolyl- (229°) und p-Tolylverb. (235°) liegen höher, als die der m-Tolyl- (211°) und Benzylverb. (197°); die beiden letzteren sind leichter löslich in A. u. W., als die o-Verb., am schwersten löst sich die p-Verb. Die Biguanidchlorhydrate werden beim Erhitzen mit Kalk unter Abspaltung der betreffenden Toluidine, sowie des Benzylamins zerlegt; sie zeigen die Isocyanid-, die Senföl- u. Cyanamidrk. In kalt gesättigter wss. Lsg. liefert nur o-Tolylbiguanidchlorhydrat mit Platinchlorid ein *Chloroplatinat*, $(C_9H_{13}N_5)_2H_2PtCl_6$, orangerote, rhombische Täfelchen, F. 199° (unkorr.), mit neutralem Kaliumchromat giebt nur die p-Verb. *basisches p-Tolylbiguanidchromat*, $(C_9H_{13}N_5)_2H_2CrO_4 + 2^1/_2 H_2O$, hellgelbe, sich bei 166° zers. Nadeln.

Mit Diazobenzolsulfonsäure geben die untersuchten Verbb. Farbstoffe, die mit den aus den Toluidinen entstehenden in der Färbung übereinstimmen, aber viel matter sind.

Durch Zusatz von NaOH, nicht aber von NH_3 oder kohlensauren Alkalien, zur heifsen Lsg. der Chlorhydrate werden die freien Basen gefällt, und zwar die o- und

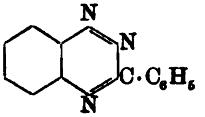
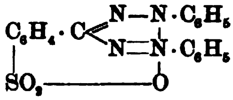
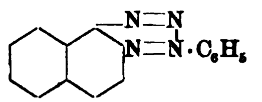
p-Tolylbase als krystallinische Ndd., die m-Tolyl- und die Benzylbase als allmählich erstarrende Fll., letztere aus verdünnteren Lsgg. auch in Form rechtwinkliger, bei etwa 147° schm. Plättchen. *p-Tolylbiguanid*, F. 152° (unkorr.), krystallisiert aus heifser Lsg. in farblosen Blättchen ohne, *o-Tolylbiguanid*, F. 144° (unkorr.), in perlmutterglänzenden wasserhellen Plättchen mit $^1/_2$ Mol. H_2O u. *m-Tolylbiguanid*, F. 76°, wasserfrei 129°, in perlmutterglänzenden Schüppchen mit 3 Mol. H_2O. Die Tolylbiguanide sind einsäurige Basen, deren neutrale Salze auf 1 Mol. Base 1 Mol. einbasischer S. enthalten, sie scheinen aber auch leicht saure und basische Salze bilden zu können; in wasserfreiem Zustande sind sie ziemlich luftbeständig und ziehen nur langsam CO_2 an, *Benzylbiguanid* verwandelt sich dagegen an der Luft sehr rasch in sein kohlensaures Salz. Alle vier Basen geben mit Pikrinsäure gelbe Ndd. und werden durch Ni-, Co-, Cu-, Ag-, Hg-, Pb- u. Zn-Salzlsgg. gefällt. (LIEBIG's Ann. **310**. 335—51. 22/3. [25/1.] Graz. Chem. Lab. der k. k. techn. Hochschule.) HELLE.

C. **Ris**, *Über schwefelhaltige Verbindungen aus p-Aminophenol und Oxyazobenzol.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 44 g *p-Aminophenol*, 40 g *Oxyazobenzol* u. 21 g *Schwefel* auf 180—190° erhält man unter Entw. von NH_3, Anilindämpfen und sehr geringen Mengen H_2S, eine Substanz, welche als Zwischenprod. bei der B. schwarzer Farbstoffe vom Typus des *Vidalschwarz* (DRP. 85330; C. **96**. I. 1288) aufzufassen ist. Wird die Schmelze mit verd. Salzsäure ausgekocht, so fällt Na-Acetat aus der Lsg. einen dicken, grünlich-weifsen Nd., der sich beim Trocknen dunkel färbt u. in SS. u. Alkalien l. ist. Oxydationsmittel, z. B. $K_2Cr_2O_7$ oder $FeCl_3$, erzeugen in der sauren Lsg. tiefschwarze Ndd., die sich in NaOH mit schwarzer Farbe l.; auch N_2O_3 liefert einen schwarzen Nd., während H_2O_2 eine dunkelblaue Fällung hervorruft. Die alkal. Lsgg. färben sich an der Luft bläulichgrau, die farblose Lsg. in Schwefelnatrium oxydiert sich nur langsam; die hellgelblichgraue alkoh. Lsg. giebt mit Bleiacetat einen dunkelgrauen Nd. des Pb-Salzes u. scheidet an der Luft langsam einen dicken, schwarzen Nd. ab. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure entsteht unter lebhafter Entw. von H_2S eine dem schwefelreicheren Körper sehr ähnliche Substanz; auch beim Erhitzen auf 200° spaltet letztere H_2S ab, unter B. eines in Alkalien und Schwefelalkalien l. schwarzen Farbstoffes. Durch Schmelzen mit Schwefel erhält man einen ebenfalls schwarzen Farbstoff, der in Alkalien und Schwefelalkalien l., in SS. jedoch unl. ist und sich als identisch erwies mit dem in verd. Salzsäure unl. Anteil der ursprünglichen Schmelze. Ersetzt man in letzterer das p-Aminophenol durch m-Amino-o-kresol oder p-Phenylendiamin u. das Oxyazobenzol durch Anilinazo-o-kresol oder Amidoazobenzol, so entstehen ebenfalls schwefelhaltige, säurel. Körper, doch verläuft die Rk. meist nicht glatt.

Erhitzt man *p-Aminophenol mit Schwefel*, so entweicht viel H_2S und nur wenig NH_3; ein Zwischenprod., welches von Leukothionol (p-Dioxythiodiphenylamin) u. von dem eingangs beschriebenen verschieden ist, läfst sich isolieren, wenn man die Schmelze nur 5—10 Min. auf 190—200° erhitzt. Essigsaures Na fällt aus der salzsauren Lsg. alsdann einen grauweifsen Nd., der sich in NaOH mit dunkelblauer Farbe l. u. mit $K_2Cr_2O_7$ ein schwarzvioletten Oxydationsprod. liefert; die alkal. Lsgg. oxydieren sich bedeutend rascher als bei der anderen Verb., u. zwar mit reinblauer Farbe. — Über die Konstitution der Verbb. ist noch nichts mitgeteilt, aufser der Vermutung, dafs der leicht durch Reduktionsmittel herauszuspaltende Teil des Schwefels an Stickstoff gebunden sein dürfte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 796—99. 26/3. [26/2.] Anilinfarbenfabrik von J. R. GEIGY & Co., Basel.) STELZNER.

Fr. **Fichter** und Em. **Schiefs**, *Über einige Farbstoffe der Formazylreihe.* Die Sulfosäuren der von v. PECHMANN, BAMBERGER und neuerdings von WEDEKIND eingehend untersuchten Formazylverbb. waren, abgesehen von einer kurzen Notiz von

W. Wislicenus (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3458; C. **93**. I. 95) noch nicht untersucht, obwohl sie wegen ihres Farbstoffcharakters ein gröfseres Interesse beanspruchen durften. — *Formazylbenzol-II-p-sulfosaures Natrium*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na) \cdot N:N \cdot C_6H_5$, [die Bezeichnung der Verbb. erfolgte nach dem Schema Ph(I)·C(:N·NH·Ph(II)·N:N·Ph(III) von Wedekind, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 474. Anm.; C. **98**. I. 846] wurde aus benzylidenphenylhydrazon-p-sulfosaurem Na u. Diazobenzol in gekühlter, stark durchgerührter Sodalsg. bereitet; dunkelrote Nädelchen aus A., die sich bei ca. 135° zers.; die blaugrüne Lsg. in konz. Schwefelsäure färbt sich bald braun; die Verb. färbt in schwach essigsaurer Lsg. Seide u. Wolle dunkelrot; durch Erwärmen mit Eg.-Schwefelsäure (Bamberger, Wheelwright, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3205; C. **93**. I. 94) wurde das *Phenyltriazin* (I.) vom F. 123°, neben Anilin, erhalten; die Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure lieferte Phenylhydrazin u. *symm. Benzoylphenylhydrazinsulfosäure*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, dünne Blättchen aus W. — *Formazylbenzol-III-p-sulfosaures Natrium*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, aus Benzylidenphenylhydrazon und Diazobenzol-p-sulfosäure; etwas heller rote Nädelchen aus A., als die isom. Verb.; zers. sich bei ca. 165°; Lsg. in konz. Schwefelsäure zunächst grün, dann braungelb; färbt Wolle u. Seide etwas heller rot, als das II-p-sulfosaure Salz. — Die Spaltung mit Eg.-Schwefelsäure ergab die gleichen Prodd. wie die isomere Verb., ein Zeichen, dafs in beiden Fällen die Rk. mit einer Abtrennung der Sulfogruppe beginnt; auch bei der Hydrazonspaltung des Salzes wurden die gleichen Körper wie aus dem Isomeren gewonnen. — *Formazylbenzol-I-m-sulfonsaures Natrium*, $(NaO_3S)^3C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$, bildet sich, wenn man die wss.-alkoh. Lsg. des Kondensationsprod. aus benzaldehyd-m-sulfosaurem Na und Phenylhydrazin gleichzeitig mit einer Diazobenzollsg. in gekühlte Sodalsg. einfliefsen läfst; die Nuance der Nädelchen u. der Ausfärbungen auf Wolle und Seide ist heller rot als die der Isomeren; auch ist das Salz in A. weit leichter l. als letztere. — Durch Oxydation mit N_2O_3 nach v. Pechmann u. Runge (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 323. 2920; C. **94**. I. 585; **95**. I. 43) gingen die drei Formazylbenzolsulfosäuren in die wl., hochschm., farblosen *Anhydride von Triphenyltetrazoliumhydroxydsulfosäuren* über; von diesen schied sich das *I-m-Sulfosäurederivat* (II.) aus verd. Salzsäure in viereckigen Täfelchen ab, die oberhalb 250° schm., von

I.  II.  III. 

SS. nicht angegriffen, von Alkalien jedoch unter Rotfärbung zers. werden. — Naphtylphenylformazylbenzole. *II-Phenyl-III-α-naphtylformazylbenzol*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_{10}H_7$, entstand, als die Vff. eine α-Diazonaphtalinchloridlsg. gleichzeitig mit einer alkoh. Benzylidenphenylhydrazonlsg. in gekühltes alkoh. KOH unter fortwährendem Rühren eintropfen liefsen; dunkelviolette, grünmetallisch schimmernde Nadeln aus Bzl.; F. 173°; ll. in Bzl., $CHCl_3$; swl. in A., Ä. — Die Triazinspaltung führte zum *Phenylnaphtotriazin* (III.); gelbgrüne Nadeln aus A.; F. 145°. — Aus α-Naphtylhydrazin und Benzaldehyd in A. wurde das *Benzyliden-α-naphtylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, (vgl. E. Fischer, Liebig's Ann. **232**. 241) gewonnen, blafsgelbe Blättchen vom F. 144—145°, aus welchem sich mittels Diazobenzolchlorid das *II-α-Naphtyl-III-phenylformazylbenzol*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_{10}H_7) \cdot N:N \cdot C_6H_5$, darstellen liefs; dunkelviolette, fast schwarze Nädelchen aus Bzl. oder $CHCl_3$ + A.; F. 168°; gab wie die isomere; in Bzl. und Chlf. etwas weniger l. Verb. bei der Triazinspaltung das Phenylnaphtotriazin III. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 747—52. 26/3. [März.] Univ.-Lab. Basel.) Stelzner.

J. **Wedel**, *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Laktone.* Das Phenylhydrazin wirkt auf Laktone, wie frühere Unterss. gezeigt haben, teils unter B. von Kondensations-, teils unter B. von Additionsprodukten ein; die Umsetzung des Hydrazinhydrats mit o-Oxydiphenylessigsäurelakton und Phtalid ergab unter Aufsprengung der Laktonringe Additionsprodd. — Durch kurzes Kochen einer alkoh. Lsg. von *o-Oxydiphenyllakton* (I.; Bistrzycki, Flatau, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 989; **30**. 124; C. **95**. II. 46; **97**. I. 376) mit 50%ig. wss. Hydrazinhydratlsg. erhält man eine Verb. $C_{14}H_{14}O_2N_2$; glänzende, mkr. Nadeln aus A.; F. 220° unter Zers.; swl. — Für die Verb. kommen die Formeln $C_6H_5\cdot CH(CO\cdot NH\cdot NH_2)\cdot C_6H_4\cdot OH$ u. II. in Betracht; erstere dürfte die richtige sein, weil Cramer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2814; C. **99**. I. 39) aus o-Oxydiphenylbromessigsäurelakton und NH_3 ein analoges Additionsprod. erhielt, ferner, weil die Substanz in k. verdd. SS. und Laugen l. ist und sich mit Aldehyden unter Abspaltung von W. kondensiert. Der demgemäfs als *o-Oxydiphenylacethydrazid* zu bezeichnende Körper giebt in konz. Schwefelsäure mit $K_2Cr_2O_7$ eine intensiv blauviolette Färbung, die beim Verdünnen mit W. verschwindet und beim Erwärmen in olivengelb übergeht; er zeigt also die Bülow'sche Rk. der Phenylhydrazide. — *Benzal-o-oxydiphenylacethydrazid*, $C_6H_5\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$, wurde durch Schütteln der k. wss. Lsg. des Hydrazids mit Benzaldehyd hergestellt; Tafeln aus A.; F. 171°; ll. in h. A., Eg., Toluol; fast unl. in Lg., $CHCl_3$. — *o-Carboxybenzal-o-dioxyphenylacethydrazid*, $C_6H_5\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot COOH$, aus dem Hydrazid und o-Phtalaldehydsäure; Tafelaggregate aus A., die sich bei 145° zers.; ll. in w. A., Eg., weniger in Ä., Bzl.; l. in k. Soda. — Auf *Phtalid* (III.) wirkt Hydrazinhydrat leicht ein unter B. des

$$\text{I. } C_6H_5\cdot CH{<}\begin{matrix}C_6H_4\\CO\end{matrix}{>}O \qquad \text{II. } C_6H_5\cdot CH{<}\begin{matrix}C_6H_4-O\text{———}\\C(OH)(NH\cdot NH_2)\text{—}\end{matrix} \qquad \text{III. } C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}{>}O$$

o-Oxymethylbenzhydrazids, $HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$; Nadeln aus A.; F. 128°; wl. in Bzl., Chlf.; unl. in Ä., Lg.; wird schon von verd. KOH in o-oxymethylbenzoësaures K und Hydrazin gespalten; zeigt die Bülow'sche Rk. nicht. — *Benzal-o-oxymethylbenzhydrazid*, $HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. Glänzende, schuppenförmige Blättchen aus A.; F. 145°; ll., aufser in W., Lg., Ä. — *o-Carboxybenzal-o-oxymethylbenzhydrazid*, $HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot COOH$, aus dem Hydrazid u. o-Phtalaldehydsäure; Nadeln aus verd. A.; F. 115°. — Von salpetriger S. wurden die beiden Hydrazide nicht verändert; Essigsäureanhydrid regenerierte aus ihnen das Lakton. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 766—70. 26/3. [12/3.] I. Chem. Univ.-Lab. Freiburg [Schweiz].) Stelzner.

A. **Koetz**, *Über Xylylensulfhydrate.* Durch Umsetzung der drei Xylylenbromide, $C_6H_4(CH_2\cdot Br)_2$, mit alkoh. KSH hat der Vf. die isomeren Xylylensulfhydrate, $C_6H_4(CH_2\cdot SH)_2$, dargestellt, welche zur Synthese schwefelhaltiger cyklischer Verbb. dienen sollen; im besonderen soll festgestellt werden, wie grofs bei nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2\cdot SNa\\CH_2\cdot SNa\end{matrix} + \begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}{>}(CH_2)_x = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2-S\\CH_2-S\end{matrix}{>}(CH_2)_x + 2\,NaBr$$

verlaufenden Rkk. bei wachsender Gliederzahl der Alkylenbromide der Widerstand gegen den Ringschlufs ist. — *Xylylensulfhydrate*, $C_8H_{10}S_2$. o-Verb. Geruchloser, krystallinischer Körper; F. 45—46°; Kp_{20}. 160°; ll. in A., Ä.; wl. in PAe. — m-Verb. Dünnflüssiges Öl; Kp_{15}. 157°; riecht schwach merkaptanartig. — p-Verb. Krystallinischer, schwach aromatisch riechender Körper; F. 46—47°; Kp_{12}. 156°. — Aus den Sulfhydraten, *Methylenjodid*, CH_2J_2, und Na-Äthylat in A. wurden die drei *Xylylenmethylenmerkaptale*, $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2\cdot S\\CH_2\cdot S\end{matrix}{>}CH_2$, gewonnen. — o-Verb. Krystallinisch; F. 152

bis 153°; ll. in $CHCl_3$, Bzl. — m-Verb. Amorph; F. 74—75°; zll. in $CHCl_3$. — p-Verb. Amorph; F. 152°; wl. in $CHCl_3$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 729—30. 26/3. [10/3.] Chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

J. U. Nef, *Über die Alkylierung der Ketone.* Die Überführung von NH_3 u. seinen Substitutionsprodd., von Salzen der AA. u. SS., von Bzl. u. Homologen, von Salzen des Malonsäureäthers, Acetessigäthers u. verwandter Körper in alkylierte Substitutionsprodd. durch Behandlung mit Alkylhaloïden ist, wie Vf. LIEBIG's Ann. **309**. 126; C. **99**. II. 958 nachgewiesen hat, auf eine Alkylidendissociation der Alkylhaloïde u. alsdann erfolgende Methylenkondensation zurückzuführen. In vielen Fällen lassen sich die Verss. bei Ggw. von A. ausführen; da aber auch A. von Methylen und seinen Derivaten aufgenommen wird (Ätherbildung), so kann Ätherbildung auch bei Ggw. eines alkylierungsfähigen Körpers eintreten. Beide Rkk. werden nebeneinander verlaufen, wenn beide Körper ziemlich gleich dissociationsfähig sind, dagegen wird eine Alkylierung nicht erfolgen, wenn der A. bevorzugt wird. Ließen sich die Verss. ohne A. oder andere dissociationsfähige Körper ausführen, was wegen des sich bei der Alkylidendissociation bildenden Halogenwasserstoffs kaum erreichbar ist, so müßte entweder Alkylierung oder B. eines Olefins oder Alkylidenharzes erfolgen. Da W. von ungesättigten Körpern schwieriger angelagert wird, als AA., so ist mit Erfolg versucht worden, Körper bei Ggw. von W. zu alkylieren; dabei hat sich gezeigt — bisher ist nur die Einw. von Jodmethyl untersucht worden —, daſs es oft nur von der Temperatur abhängt, ob der betreffende Körper oder das bei der Rk. entstehende W. alkyliert wird.

Trimethylacetophenon (*tertiäres Butylphenylketon*), $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Acetophenon, Jodmethyl ($1^1/_4$ Mol.) u. gepulvertem Ätzkali ($3^3/_4$ Mol.) entsteht bei 6—10-stündigem Erhitzen auf 100° hauptsächlich Äthylphenylketon neben etwas Isopropylphenylketon. Behandelt man das Gemisch nochmals mit Jodmethyl u. KOH, so erhält man fast reines Isopropylphenylketon und aus diesem bei nochmaliger Behandlung *tertiäres Butylphenylketon*; weitere Methylierung mittels Jodmethyl und KOH bei 160° findet nicht statt. Dünnflüssiges (bei —15°), stark aromatisch riechendes Öl, Kp. 219—221°, Kp_{12}. 102°, $D^{28.4}$. 0,963. Wird, mit dem gleichen Gewicht gepulverten Ätzkalis 6—10 Stdn. auf 160° erhitzt, in Bzl. und Trimethylessigsäure zerlegt. — *Oxim*, $(CH_3)_3C \cdot C(:NOH)C_6H_5$. Farblose, glänzende Nadeln (aus A.), F. 165°, swl. in k. A., unl. in W.; giebt beim Erhitzen mit konz. HCl Trimethylacetophenon. — *Phenylhydrazon.* B. aus molekularen Mengen Keton und Phenylhydrazin bei 130°; farblose Nadeln (aus A.), F. 92°.

Dibenzylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. B. aus Acetophenon (10 g), Benzylchlorid (10 g) und gepulvertem KOH (20 g) bei 160—170°; farblose Nadeln (aus niedrig sd. PAe. und dann Ä.), F. 78°.

Pentamethylaceton (*tertiäres Butylisopropylketon*), $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. Pentamethylaceton ist das Endprod. der erschöpfenden Methylierung (mit Jodmethyl und KOH) bei 140° von Aceton, Methylisopropylketon, Diäthylketon und Pinakolin; die Zwischenprodd. Äthylisopropylketon, Diisopropylketon (*Oxim*, Nadeln, F. 33—34°, Kp_{15}. 85°) und Äthyltertiärbutylketon (aus Pinakolin) lassen sich ebenfalls in annähernd reinem Zustande isolieren. Farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl, Kp. 134°. — *Oxim*, $(CH_3)_3C \cdot C(:NOH)CH \cdot (CH_3)_2$. B. aus Pentamethylaceton und Hydroxylamin in alkoh.-wss. Lsg. bei 120°; glänzende Blättchen (aus verd. A.), sehr leicht flüchtig, F. 140°, sublimiert unter 12 mm Druck bei 100°; unl. in W. und k. 50%igem A. Ein durch BECKMANN'sche Umlagerung aus dem Oxim sich bildendes *Amid*, $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$ (?), entsteht (neben Isopropylamin?) beim Erhitzen von 5 g Keton und 8 g salzsauren Hydroxylamins mit 24 ccm Methylalkohol u. vier

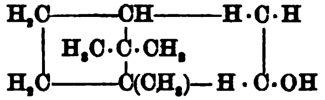
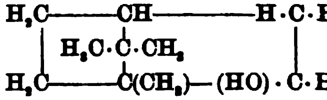
Tropfen konz. HCl auf 140°; derbe, geruchlose Nadeln (aus niedrig sd. PAe.), flüchtig mit Ätherdampf, sublimiert unter 12 mm Druck bei 100°, zll. in k. W.

Da bei diesen Ketonen nur die α-H-Atome durch Methyl ersetzt werden, so scheinen diese leichter zu dissociieren. Pentamethylaceton nimmt aber, trotzdem es noch ein α-H-Atom besitzt, bei 140° kein Methyl mehr auf, wahrscheinlich, weil wegen der angehäuften positiven Methyle das H-Atom weniger dissociationsfähig geworden ist; es läfst sich aber erwarten, dafs die Methylierung des Pentamethylacetons, ebenso wie diejenige des Trimethyläthylens mittels Jodmethyl u. Bleioxyd bei 216°, nur eine Frage der Temperatur ist, und ebenso ist vorauszusetzen, dafs auch Ketone ohne α-H-Atome, sowie auch Olefine und Paraffine sich methylieren lassen werden.

Methylphenylacetylen, $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$. B. aus Phenylacetylen, Jodmethyl und Ätzkali bei 140°; farbl., am Lichte schnell gelblich werdendes, aromatisch riechendes Öl, Kp. 181—182°, Kp_{14}. 74—75°.

Die Zers. der fettsauren Kalksalze bei der trockenen Dest. liefert bekanntlich ein Gemisch von Ketonen. Vf. führt dies darauf zurück, dafs bei der hohen Temperatur eine stufenweise Abspaltung von Methylen eintritt, wodurch die gebildeten Ketone, sowie die fettsauren Salze weiter methyliert werden, und beabsichtigt, die Rk. von diesem Gesichtspunkte aus gründlich zu untersuchen. Die B. von Paraffinen (Erdöl) bei der trockenen Dest. von Fetten, sowie die Zersplitterung und Kondensation der Paraffine bei höherer Temperatur läfst sich in ganz ähnlicher Weise erklären. (Liebig's Ann. **310**. 316—35. 22/3. [19/1.] Chicago. Kent chem. Lab. der Universität.) Hellе.

F. W. Semmler, *Borneol und Isoborneol.* Aus der Ähnlichkeit im chemischen und physikalischen Verhalten des Borneols und Isoborneols ist von den meisten Chemikern geschlossen worden, dafs diese beiden Alkohole sekundär u. stereoisomer im Sinne der Formeln I. u. II. seien; doch hat z. B. Wagner (Chem.-Ztg. **1899**.

I.  II. 

930; C. **99**. II. 806) eine event. tertiäre Natur des Isoborneols bereits in Betracht gezogen. — Letztere Auffassung ist die richtige; denn der Vf. fand, dafs dem *Isoborneol* durch $^1/_2$-stünd. Erhitzen mit der doppelten Menge Zinkstaub auf 220° der Sauerstoff entzogen werden kann — ein Verhalten, das nur tertiäre Alkohole zeigen (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2520; C. **94**. II. 765). — Das Reaktionsprod. (F. ca. 50°; Kp. 160—164°) erwies sich als Gemenge von *Camphen*, $C_{10}H_{16}$ (nachgewiesen durch Oxydation zur S. $C_{10}H_{16}O_2$ vom F. 63°) und einer Verb. $C_{10}H_{18}$, welcher der Vf. den Namen *Isodihydrocamphen* beilegt. — Zur Isolierung des letzteren wurde das Gemenge in Eg. mit $KMnO_4$ behandelt, mit Soda neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Das Isodihydrocamphen, in einer Ausbeute von 75% der Theorie erhalten, krystallisiert aus 95%ig. A. in Farnkrautblättern ähnlichen Aggregaten; F. 85°; Kp. 162°. — Dem Borneol läfst sich der Sauerstoff durch Zinkstaub nicht entziehen; dagegen gelingt es, aus *Bornylchlorid (Pinenchlorhydrat)* mittels Na + A. den zu Grunde liegenden KW-stoff, das *Borneolhydrocamphen*, $C_{10}H_{18}$, darzustellen; tafelförmige Krystalle von sechsseitigem Umrifs aus 95%ig. A.; F. ca. 155°; Kp. ca. 160—162°. — Da die beiden Hydrocamphene mithin verschieden sind, so müssen dem Borneol und Isoborneol auch zwei verschiedene Kohlenstoffskelette zu Grunde liegen. Die Konstitutionsfrage des Isohydrocamphens hängt von der Aufklärung der Konstitution des Camphens ab, während die Formel des Borneolhydro-

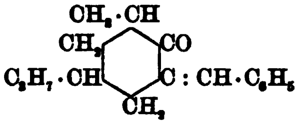
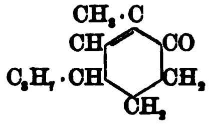
camphens aus den jetzt für Borneol gebräuchlichen Formeln abzuleiten ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 774—78. 26/3. [7/3.] Chem. Inst. Greifswald.) STELZNER.

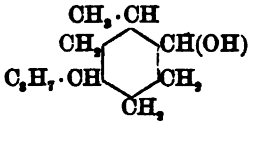
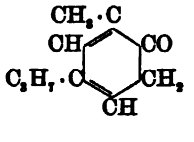
L. Tschügaeff, *Über die Umwandlung von Carvon in Limonen.* Die Umwandlung von *Limonen* (I.) in *Carvon* (II.) (über Limonennitrosochlorid u. Carvoxim) ist schon vor längerer Zeit durchgeführt worden, aber es war bisher nicht gelungen, vom Carvon aus zu einem aktiven Limonen zu kommen. Der Vf. hat diese Aufgabe jetzt mit Hilfe seiner Xanthogensäuremethode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3332; C. **1900**.

$$\text{I. } CH_3.C{<}\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH-CH_2\end{matrix}{>}CH\cdot C(CH_3):CH_2 \qquad \text{II. } CH_3\cdot C{<}\begin{matrix}CO-CH_2\\ CH-CH_2\end{matrix}{>}CH\cdot C(CH_3):CH_2$$

I. 126) gel. — Als Ausgangsmaterial diente ihm aktives *Dihydrocarveol* ($D^{20}{}_4$. 0,9274; $[\alpha]_D = +30,56^{\circ}$), welches aus *d*-Carvon durch Reduktion mit Na und A. gewonnen war. Der *Dihydrocarvylxanthogensäuremethylester*, $C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot SCH_3$, ein gelbliches, dickfl., auch im Vakuum nicht unzers. destillierbares Öl, gab bei der trockenen Destillation ein linksdrehendes, citronenähnlich riechendes Öl vom Kp. 172—176°. Letzteres liefs sich durch wiederholtes Destillieren in zwei Fraktionen mit den Kpp. 172—173,5° und 174—176° zerlegen. Die niedriger sd. derselben drehte noch stärker rechts als reines Limonen, gab kein krystallisiertes Tetrabromid u. enthält vielleicht ein neues Isomeres des Limonens. Die Fraktion vom Kp. 174—176° vereinigte sich mit Brom zum *l-Limonentetrabromid*, $C_{10}H_{16}Br_4$ (F. 104—105°; $[\alpha]_D = -72,56^{\circ}$), aus welchem durch Reduktion mit Zinkstaub in A. nach GODLEWSKY u. ROJANOWITSCH (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 209; C. **99**. I. 1241) das *l-Limonen* leicht zu erhalten ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 735—36. 26/3. [2/3.] Chem. Lab. der Bakteriolog. Inst. d. Univ. Moskau.) STELZNER.

Enrico Rimini, *Über den Isocampher.* Anknüpfend an frühere Unterss. (siehe ANGELI und RIMINI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **5**. I. 394; C. **96**. II. 177) berichtet Vf. über das Verhalten von *Dihydroisocampher* gegen Benzaldehyd bei Ggw. von Alkali. Es bildet sich *Benzylidendihydroisocampher*, $C_{10}H_{16}O(CH\cdot C_6H_5)$, weifse Nadeln, F. 217°, wl. in sd. A., dem die Formel I. zukommen wird. Da die demnach im Dihydroisocampher enthaltene Gruppe —CO—CH_2— sich auch im *Isocampher* finden wird, sind für diesen, wie für den *Tetrahydroisocampher* und das

I.  II. 

III.  IV. 

Isocamphenon die Formeln II., III. u. IV. anzunehmen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 160—63. 4/3.* [Februar.] Chemisch-pharmazeutisches Univ.-Lab. Palermo.) ROTH.

Arthur Lapworth und **Edgar M. Chapman**, *Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf α-Dibromcampher.* (J. Chem. Soc. London **77**. 309—17. März. London. Chem. Department. School of Pharmacy. — C. **1900**. I. 467.) POSNER.

Henry Rondel Le Sueur, *Das Öl von Carthamus tinctorius (Saffloröl).* Im Anschlufs an eine frühere gemeinschaftlich mit CROSSLEY ausgeführte Unters. (J. Soc.

Chem. Ind. **17.** 989; C. **99.** I. 311) hat Vf. den Gehalt des Öles an gesättigten und ungesättigten SS. bestimmt u. gefunden, dafs ca. 10% der Gesamtsäuren als Stearin- u. Palmitinsäure u. ca. 90% als ungesättigte SS. vorhanden sind. Letztere dürften in erster Linie Oleïn- u. Linolsäure enthalten, da Vf. bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (Monatshefte f. Chemie **9.** 198; C. **88.** 888) Di- u. Tetrahydroxystearinsäure, u. zwar die letztere in gröfserer Menge, erhielt. Linolensäure war aber nicht vorhanden, was Vf. aus der Abwesenheit von Hexabromstearinsäure unter den Bromadditionsprodd. schlofs. (J. Soc. Chem. Ind. **19.** 104—6. 28/2. [5/2.] London.) RUFF.

Ernst Deussen, *Zur Kenntnis des westindischen Sandelholzöles.* Das untersuchte Öl (D^{20}. 0,962, $[\alpha]_D = +28^\circ\ 22'$) siedete unter Atmosphärendruck bei ca. 265° (geringe Zers.) und im Vakuum von 23 mm bei 139—174°. Die Analysen der vorn u. in der Mitte liegenden Hauptfraktionen liefsen das Vorhandensein von Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen vermuten. — Nach mehrtägigem Stehen des mit dem doppelten Volum Ä. verd. rohen Öles, in welches trockene HCl unter Kühlung eingeleitet worden war, schieden sich Krystalle von *Cadinendihydrochlorid,* $C_{15}H_{24}\cdot 2HCl$, F. 117—118°, $[\alpha]_D = -36{,}65^\circ$, aus. In analoger Weise wurde das entsprechende Bromid (Reinigung geschieht am besten mit Essigäther) und Jodid erhalten. Der Gehalt des Öles an Cadinen beträgt 16—17%. Da das Öl rechts, Cadinen dagegen links dreht, so hat möglicherweise eine Invertierung des Öles bei der Einw. durch Halogenwasserstoffsäure stattgefunden. (Arch. der Pharm. **238.** 149—56. 20/3. [16/2.] Leipzig. Univ.-Lab. f. angew. Chemie.) V. SODEN.

Hugo v. Soden, *Über die Bestandteile des westindischen Sandelholzöles.* — Das bisher noch nicht näher untersuchte Öl (Stammpflanze Amyris balsamifera L.) soll nach DULIÈRE (J. Pharm. Chim. [6] **7.** 553; C. **98.** II. 136) 42% alkoh. Bestandteile — auf den Sesquiterpenalkohol Santalol, $C_{15}H_{26}O$, berechnet — enthalten. Vf. hat durch Verseifen dieses Öl mit alkoh. KOH und nachfolgende fraktionierte Dest. im Vakuum einen neuen vom Santalol verschiedenen Sesquiterpenalkohol isolieren können, welchen er *Amyrol* nennt. Das Amyrol, $C_{15}H_{25}\cdot OH$, ist eine fast farblose, in der Konsistenz dem venetianischen Terpentin ähnliche Fl. von schwach aromatischem Geruch und bitterlichem Geschmack, in 3—3½ Tln. 70%ig. A. l., D^{15}. 0,980 bis 0,982, optische Drehung ca. +27° (100 mm Rohr), Kp_{748}. 299—301°, Kp_{11}. 151 bis 152°. Mit Phtalsäureanhydrid mehrere Stunden auf ca. 110° erhitzt, spaltet das Amyrol, anstatt esterifiziert zu werden, teilweise W. ab u. geht in ein Sesquiterpen über. Mit Essigsäureanhydrid läfst es sich nicht quantitativ verestern (ca. 65% nach 1½-stünd. Kochen), indem der gebildete Essigsäureester unter B. von Sesquiterpen leicht zers. wird. Der von DULIÈRE durch Acetylierung (l. c.) ermittelte Alkoholgehalt ist daher zu niedrig ausgefallen. Es ist möglich, dafs das Amyrol, ähnlich dem Santalol (vgl. V. SODEN und MÜLLER, Pharm.-Ztg. **44.** 258; C. **99.** I. 1082), aus zwei einander sehr ähnlichen Sesquiterpenalkoholen besteht, welche sich hauptsächlich durch verschiedene optische Drehung unterscheiden. — Das Amyrol soll auf seine therapeutische Wirkung (speziell als Mittel gegen Gonorrhöa) geprüft werden.

Aufser dem Amyrol als Hauptbestandteil enthält das westindische Sandelholzöl noch neben geringen Mengen von stark riechenden Substanzen in gröfserer Menge Sesquiterpene, welche bei der Vakuumfraktionierung des verseiften Öles ohne Schwierigkeit von dem höher sd. A. getrennt werden können. (Pharm.-Ztg. **45.** 229. 24/3. [12/3.] Leipzig. Chem. Lab. von HEINE & Co.) V. SODEN.

G. Perrier, *Chrysanthemumöl.* Durch Destillation der grünen Blätter von Chrysanthemum japonicum werden 0,16% eines grünlichen Öles gewonnen, dessen Geruch gleichzeitig an Minze und Kamillen erinnert, D^{15}. 0,932, n_D^{18}. 1,4931, beginnt bei 160° zu sieden, l. in 10 Tln. 95%ig. A., scheidet beim Abkühlen ein Paraffin ab,

erstarrt in einem Gemenge von fester CO_2 und Ä. vollständig, reagiert sauer gegen Lackmus, verbindet sich zum Tl. mit Na-Disulfit. Beim Verseifen (Verseifungszahl 8,61) wird eine S. erhalten, welche im Geruch an Angelikasäure erinnert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 216—17. 20/3.) Hesse.

M. Guerbet, *Über die Zusammensetzung des ostindischen Sandelholzöles.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, vgl. S. 604.) Nachzutragen: *α-Santalen*, D^0. 0,9134, $[\alpha]_D$ = —13,98° u. *β-Santalen*, D^0. 0,9139, $[\alpha]_D$ = —28,55°. — Ca-Salz der *Santalsäure*, krystallinische Krusten; zl. in W. — Ag-Salz, farblose Blättchen, unl. in W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 217—22. 20/3.) Hesse.

Karl Otto Weber, *Über die Natur des Kautschuks.* Die auffallend langsame Entw. der Chemie des Kautschuks führt der Vf. darauf zurück, dafs die bekannten Schwierigkeiten der Charakterisierung, Isolierung u. Reindarst. der Kolloide u. ihrer Derivate bei keinem derartigen Körper so grofs sind, wie beim Kautschuk, galt es doch bisher als noch unentschieden, ob der Kautschuk ein Gemenge verschiedener Substanzen oder ein (technisch) einheitliches Prod. ist. Behandelt man Rohkautschuk mit Chlf. oder CS_2, so löst er sich zum weitaus gröfsten Teil unter Hinterlassung einer unl. Substanz von netzartigem Gefüge. Zur Entscheidung der noch sehr strittigen Frage nach dem Mengenverhältnis, in welchem der l. zum unl. Anteil steht, entnahm der Vf. dem Inneren eines rohen Parakautschukblocks papierdünne Blättchen; durch Behandeln mit Aceton liefsen sich dieselben, unter gleichzeitiger Umwandlung der ursprünglich weifsen in eine ledergelbe Farbe, entwässern und von l. Bestandteilen befreien. Der Rückstand wurde dann durch andauerndes Schütteln mit k. Chlf. so weit in Lsg. gebracht, dafs nur 6,5% zurückblieben. Dieser unl. Anteil schwillt in Chlf., Ä., Bzl. oder CS_2 zu enormem Volum auf, ohne sich jedoch mehr als spurenweise zu l.; seine faserige Struktur ist anscheinend nicht organischer Natur, sondern nur das Resultat eines eigentümlichen Schrumpfungsprozesses. Die Analyse gab auf die Formel $C_{80}H_{64}O_{10}$ passende Werte; eine Substanz der ähnlichen Zus. $C_{30}H_{48}O_{10}$ erhielt Spiller aus durch Luft oxydiertem Kautschuk. Der Vf. ist der Ansicht, dafs in dem Spiller'schen Harz ein Sauerstoffadditionsprod. des Polyprens (s. u.) vorliegt, dafs der unl. Teil des Kautschuks dagegen ein Bindeglied zwischen gewissen niederen Kohlehydraten und dem Polypren darstellen dürfte. — Den ll. Anteil des Kautschuks erhält man rein, d. h. annähernd sauerstofffrei, wenn man die verd. Chlf.-Lsg. desselben mit A. fraktioniert fällt; nach Entfernung der zuerst abgeschiedenen Anteile gaben die späteren Fraktionen auf die Formel $(C_{10}H_{16})_x$ gut stimmende Zahlen. Hierdurch ist erwiesen, dafs der Kautschuk im wesentlichen aus einem *Polypren* besteht. — Wie die Analyse einer gröfseren Reihe von Kautschuksorten ergab (vgl. die Tabelle), ist in den verschiedenen Varietäten das Verhältnis C : H fast konstant wie 10 : 16, wenn auch der Sauerstoffgehalt erheblich schwankt.

Kautschuksorte	C Prozente	H Prozente	O 100% — (C + H)	C : H
Pará (1) . . .	87,87	11,51	0,61	10 : 15,7
Congo Ball (2) . . .	85,15	11,82	4,02	10 : 15,2
„ „ (1) . . .	86,41	10,07	2,51	10 : 15,3
Borneo (2) . . .	86,63	11,83	2,53	10 : 15,0
„ (1) . . .	87,76	11,23	1,00	10 : 15,3
Ceara (2) . . .	83,21	11,41	5,57	10 : 16,4
„ (1) . . .	86,20	11,56	2,23	10 : 16,0
Lagos (2) . . .	86,61	11,54	2,34	10 : 16,0
Sierra Leone (2) . . .	86,38	11,34	2,27	10 : 15,7
Assam (2) . . .	87,17	11,47	1,35	10 : 15,8
Mangabeira (2) . . .	87,08	11,39	1,52	10 : 15,7

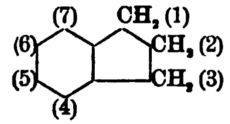
Bei der *Molekulargewichtsbestimmung des Kautschuks* erhielten GLADSTONE und HIBBERT die Zahl 6504. Wenn dem Vf. auch die Thatsache, daſs bei vorsichtigem Zusatz von Fällungsmitteln zu konzz. gallertartigen Kolloidlsgg. unter bestimmten Bedingungen keine Fällung, sondern Verflüssigung der Gallerte eintritt, darauf hinzudeuten scheint, daſs die vermuteten Molekulargewichte der Kolloide vielmehr die Molekulargewichte hochaggregierter Molekularkomplexe sind, welche durch Änderung der Lösungsmittel in kleinere Komplexe gespalten werden können, so hoffte er doch, vielleicht unter den Derivaten des Polyprens, einer zur Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung geeigneten Substanz zu begegnen. — Das von GLADSTONE und HIBBERT dargestellte *Chlorid* $C_{10}H_{14}Cl_8$, sowie das *Bromid* $C_{10}H_{16}Br_4$ sind hierzu unbrauchbar, denn schon verdd. Lsgg. derselben sind sehr viskos und geben beim Erhitzen zum Sieden Ausscheidungen an den Gefäſswandungen. — Die Existenz der Verb. $C_{10}H_{14}Cl_8$, welche, in Übereinstimmung mit den Resultaten der optischen Unters., zeigt, daſs im Molekül des Kautschuks drei Doppelbindungen vorhanden sind, weist darauf hin, daſs das Polypren keine ringförmigen, sondern nur offene Kohlenstoffketten enthält; das *Isopren*, C_5H_8, würde dann in chemischer Beziehung als die Muttersubstanz sowohl der aliphatischen, als auch der cyklischen Terpene anzusehen sein. — Das Bromid $C_{10}H_{16}Br_4$ entsteht leicht durch Addition von Brom an in $CHCl_3$ gel. Kautschuk; man erhält es rein in Form eines kontinuierlichen Fadens, wenn man die 6%ige $CHCl_3$-Lsg. in dünnem Strahl in A. einflieſsen läſst; aus verdd. Lsgg. wird die Substanz durch Zusatz einer geringen Menge alkoh. Ammoniumrhodanatlsg. in weiſsen Flocken gefällt; in einigen Fällen erstarrte die Lsg. zu einer Gallerte von rasch zunehmender Festigkeit, die in allen Solvenzien unl. war. Die Zus. aller drei Produkte war die gleiche. In KW-stoffen, Ä., Eg., Acetanhydrid und CS_2 ist das Tetrabromid unl.; in k. Piperidin, h. Anilin, Pyridin und Chinolin ist es unter partieller Zers. l.; bei 50—60° färbt es sich unter Entw. von HBr rötlich gelb, bei höherer Temperatur wandelt es sich in ein dunkelbraunes, bromhaltiges Pulver um; gegen sd. alkoh. NaOH ist es sehr beständig, von Na-Äthylat wird bei 100—120° Brom herausgenommen unter B. eines weiſsen, unl. Körpers; starke Mineralsäuren und Oxydationsgemische sind ohne Einw. — Die älteren Angaben, daſs Kautschuk von Jod nicht verändert wird, sind unrichtig; Polypren nimmt in CS_2-Lsg. das Halogen leicht auf unter B. eines *Jodids* $C_{20}H_{32}J_6$; eigelbes Pulver, das sich am Licht, sowie beim Erhitzen auf 80—100° unter geringer Jodabgabe dunkelbraun färbt; in w. Anilin und Piperidin unter partieller Zers. l., sonst unlöslich.

Wie bekannt, werden Kautschukwaren von Halogenwasserstoffsäuren, besonders gasförmigen, leicht angegriffen; mit trockenem HCl war ein einheitliches Prod. nicht zu erzielen, als aber feuchtes Chlorwasserstoffgas in eine Chlf.-Lsg. des Polyprens eingeleitet wurde, bildete sich, unter anfangs sehr lebhafter Rk., ein *Polyprendihydrochlorid*, $C_{10}H_{18}Cl_2$; dasselbe scheidet sich beim Eingieſsen der Lsg. in A. in elastischen Fäden oder Klumpen ab, die bald erhärten und zu einem weiſsen, sandigen Pulver zerfallen, das in Chlf. zll., in w. Anilin, Pyridin oder Piperidin unter Zers. l., sonst jedoch nicht l. ist; von 40° ab entwickelte der Körper HCl, und bei 130° war er in eine Verb. übergegangen, welche annähernd die Zus. $C_{10}H_{17}Cl$ eines *Polyprenmonohydrochlorids* besaſs. Mit HBr u. HJ waren analoge Substanzen nicht zu erhalten.

Eine Reihe sauerstoffhaltiger Polyprenderivate lieſs sich durch Umsetzung des Tetrabromids mit Phenol darstellen. Trägt man in 100 g geschm. Phenol 10 g Polyprentetrabromid ein und erwärmt 40 Minuten auf dem Wasserbade, so färbt sich die M. blaſsgrün, dann schiefergrau, dunkelblau und schlieſslich unter starker Entw. von HBr rotviolett. Nachdem hierauf noch 10 Minuten auf 150° erhitzt war, wurde die fl. Schmelze filtriert, in 5%ige NaOH eingerührt, erhitzt, filtriert und partiell mit Essigsäure neutralisiert. Der so erhaltene dunkelbläulichgraue Nd. wurde mit Essig-

säure zerlegt, wodurch eine rotbraune, amorphe Substanz gewonnen wurde, welche ein *Tetraoxyphenylpolypren*, $C_{10}H_{16}(OC_6H_5)_4$, ist. Mit brauner Farbe in wss. und alkoh. NaOH l.; unl. in Bzl., Chlf., PAe., CS_2. — Durch Änderung der Reaktionsbedingungen lassen sich Körper von abweichender Zus. erhalten; steigert man die Temperatur auf 90—95°, so bildet sich ein Prod., welches ein *Tetroxyphenyldioxypolypren*, $C_{10}H_{16}O_2(OC_6H_5)_4$, sein dürfte. — Eine *Verbindung* $C_{10}H_{16}O_5(O \cdot C_6H_5)_5$ wurde als amorphes, indigofarbenes Pulver gewonnen; mit rotvioletter Farbe l. in A., Aceton, Essigester, Eg. und Acetanhydrid; swl. in $CHCl_3$; unl. in Ä., Bzl., CS_2; die Farbe der Lsg. verblafst rasch. — Alle diese Körper scheinen bei wiederholtem Umlösen hydrolytisch gespalten zu werden, bezw. in phenolärmere Substanzen überzugehen, bis sich schliefslich eine *Verbindung* $C_{30}H_{36}O_{12}$ bildet. Amorphes, hell ockerfarbiges Pulver; geht durch wiederholtes Lösen in alkoh. NaOH, Eingiefsen in W. und Ausfällen mit Essigsäure in ein dunkelbraunes Pulver der Zus. $C_{30}H_{60}O_{30}$ über. — Als Endprodd. der Hydratisation entstanden gallertartige, wie $Fe(OH)_3$ aussehende Ndd., welche zu tief dunkelbraunen, harten MM. eintrockneten. — Bei dem Vers., das Molekulargewicht des Tetroxyphenylpolyprens nach der Siedemethode zu bestimmen, ergaben sich Werte, welche stetig von 3907 auf 1560 abfielen. — Wie $C_6H_5 \cdot OH$ wirken auch andere Phenole auf das Tetrabromid ein, besonders heftig reagiert das Resorcin, während das Thiophenol [Anm. Beim Arbeiten mit dieser Verb. empfiehlt der Vf. gröfste Vorsicht, da er sich durch zufälliges Benetzen der Hände mit einer verd. alkoh. Thiophenollsg. eine äufserst schmerzhafte und langwierige Hautaffektion zuzog] nur lösend wirkt und erst bei seinem Kp. unter Abspaltung von HBr das Bromid langsam in eine *Verbindung* $C_{10}H_{12}$ überführt. Phenoläther greifen das Tetrabromid nicht an. — Die Tetrabromide der Terpene scheinen mit Phenolen analog wie das Polyprentetrabromid zu reagieren; Verss. mit dem Dipenten- und Cadinentetrabromid hat der Vf. bereits in Angriff genommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 779—96. 26/3. [Februar.] Greengate India Robber und Cable Works. Manchester.) Stelzner.

J. Moschner, *Zur Kenntnis des Hydrindens und über ein neues Oxyhydrinden.* Bei der Verarbeitung von Rohcumol auf Pseudocumol nach Jacobsen (Liebig's Ann. **184**. 199) wurden die Mutterlaugen von der Pseudocumolsulfonsäure mit Kalk gesättigt u. die Ca-Salze mit Soda umgesetzt. Beim Konzentrieren der Lsg. scheiden sich 2 Na-Salze ab: dicke, kompakte und dünne, blätterige Krystalle. Die wss. Lsg. der ausgelesenen kompakten Krystalle gab mit $BaCl_2$ keinen Nd.; nach dem Umkrystallisieren aus W. wurden dicke, kurze Säulen der Formel $C_9H_9O_3SNa + 3H_2O$ erhalten, die luftbeständig waren, jedoch über Schwefelsäure und beim Erwärmen verwitterten; durch Erhitzen mit Schwefelsäure lieferten sie bei 177—178° (F. i. D.) sd. *Hydrinden* (vgl. nebenstehende Formel).



Dieser KW-stoff ist von Krämer u. Spilker (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3281; C. **91**. I. 81) aus Inden dargestellt und später (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 561; C. **96**. I. 844) im Teeröl aufgefunden worden; in dem vom Vf. untersuchten Rohcumol (Kp. 163—173°) war er zu $2^1/_2$ % enthalten. — Das obige Na-Salz war mithin als hydrindensulfosaures Na anzusprechen; ein derartiges Salz, jedoch mit 4 Mol. H_2O krystallisierend, hat bereits Spilker (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1540; C. **93**. II. 326) beschrieben. Das Spilker'sche Salz scheidet sich, wie der Vf. fand, aus h., nicht zu konzz. Lsgg. in Nadeln ab, die leicht in die säulenförmigen Krystalle übergehen und an der Luft bald verwittern. — Mit PCl_5 lieferte das hydrindensulfosaure Na ein bei 47° schm. Chlorid, welches von wss. NH_3 in das schon von Spilker erwähnte, bei 135° schm. Amid umgewandelt wurde. — Durch Verschmelzen mit Ätzkali ergab die Sulfosäure

ein *Oxyhydrinden*, $C_9H_{10}O$; Nadeln aus PAe.; F. 55°; Kp_{760}. 255° (F. i. D.); all. in Ä., A.; zl. in h. W.; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. schwach bläulich u. giebt dann eine in A. l. Trübung; konz. Schwefelsäure l. mit schwacher Gelbfärbung; beim Erwärmen färbt sich die Fl. rosa (unter B. einer Sulfosäure, deren Ba-Salz ll. ist), dann schön karminrot u. schliefslich unter Entw. von SO_2 indigblau. Bei der Einw. von Brom scheint das Halogen in den Cyclopentadiënkern einzutreten; es bildete sich ein schwach gefärbtes Öl von bromphenolähnlichem Geruch, das sich beim Destillieren unter Abspaltung von HBr zers. — Da das Oxyhydrinden schon von verd. Salpetersäure verkohlt wurde und mit $KMnO_4$ nur Oxalsäure lieferte, wurden durch zweistündiges Erhitzen desselben mit den berechneten Mengen NaOH und alkylschwefelsaurem K in konz. wässeriger Lsg. die Äther dargestellt. — *Oxyhydrindenmethyläther*, $C_9H_9 \cdot OCH_3$. Stark aromatisch riechende, lichtbrechende Fl.; Kp. 233 bis 234° (F. i. D.). — Der *Äthyläther*, $C_9H_9 \cdot OC_2H_5$, ist ebenfalls fl.; Kp. 246° (F. i. D.); liefert bei schwachem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine gegen 100° schm. Sulfosäure. — Bei andauernder Einw. 5%ig., schwach erwärmter Salpetersäure l. sich der Methyläther unter Hinterlassung von nur wenig Kohle, der Abdampfrückstand der Lsg. sublimierte in gegen 90° schm. Nadeln. Die letzteren gaben, wie die Methoxyphtalsäuren, mit $FeCl_3$ eine gelbe Fällung und gingen bei nur wenige Sekunden andauerndem Schmelzen mit KOH in *4-Oxyphtalsäure*, $HO \cdot C_6H_3(COOH)_2$, über. — Zur sicheren Entscheidung der Frage, welche Oxyphtalsäure hier vorlag, wurden die in Betracht kommenden Xylenolmethyläther mit $KMnO_4$ in wss. Lsg. oxydiert. — Der *v-o-Xylenolmethyläther*, $C_6H_3(CH_3)_2{}^{1,2}(OCH_3)^3$, aus v-o-Xylenol [Kp. 218° (F. i. D.)] u. methylschwefelsaurem K in alkal. Lsg. hergestellt, ist eine angenehm riechende, krystallinische M.; F. 29°; Kp. 199° (F. i. D.); ll. in Ä., A., Bzl. — Die aus ihm bei der Oxydation gewonnene 3-Methoxyphtalsäure gab beim kurzen Schmelzen mit KOH die 3-Oxyphtalsäure, deren wss. Lsg. von $FeCl_3$ kirschrot gefärbt wird. — *v-o-Xylenoläthyläther*, $C_6H_3(CH_3)_2{}^{1,2}(OC_2H_5)^3$, F. 10°; Kp. 212,5° (F. i. D.); riecht schwach, aber angenehm. — *As. o-Xylenolmethyläther*, $C_6H_3(CH_3)_2{}^{1,2}(OCH_3)^4$. Dem Oxyhydrindenmethyläther ähnlich riechende Fl.; Kp. 204—205° (F. i. D.). — Der *Äthyläther* ist eine bei 218° (korr.) sd. Fl. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ lieferte der Methyläther die obige, bei 140—146° unter Übergang in das Anhydrid schm. 4-Methoxyphtalsäure, bezw. bei Anwendung der nur für 1 CH_3 berechneten Menge Permanganat eine in k. W. wl., in Nadeln vom F. 176° krystallisierende S., welche mit der *5-Methoxy-o-toluylsäure*, $(CH_3O)C_6H_3(CH_3) \cdot COOH$, von SCHALL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 825) identisch sein dürfte. — Auch durch längeres Schmelzen des hydrindensulfosauren Na mit KOH bildet sich 4-Oxyphtalsäure, hier jedoch leicht mit einer bei ca. 200° schm. Oxybenzoësäure verunreinigt; da ferner die Einw. von $KMnO_4$ auf Hydrindensulfosäuresalz 4-Sulfophtalsäure ergab, welche in der Kalischmelze in 4-Oxyphtalsäure überging, so kann kein Zweifel bestehen, dafs die Sulfosäure, das Hydroxylderivat u. dessen Äther 5-(6)-Substitutionsprodd. des Hydrindens sind. Das von KÖNIG (LIEBIG's Ann. **275**. 350; C. **93**. II. 447) beschriebene Prod. wäre demnach als 1-(3-)Oxyhydrinden zu bezeichnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 737—44. 26/3. [März.] Chem. Fabr. von FR. WITTE, Bramow bei Rostock.) STELZNER.

William Jackson Pope u. **Alfred William Harvey**, *Über die bei der Bildung von Benzyliden-, Benzoyl- u. Acetylderivaten des d-ac-Tetrahydro-β-naphtylamins auftretende Racemisierung.* Erhitzt man d-ac-Tetrahydro-β-naphtylamincarbonat (Proceedings Chem. Soc. **15**. 170; C. **99**. II. 255) mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade, so erhält man ein Produkt, das sich durch fraktionierte Krystallisation in inaktives Benzylidentetrahydro-β-naphtylamin (BAMBERGER u. KITSCHELDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 876) u. *Benzyliden-d-tetrahydro-β-naphtylamin*, $C_{10}H_{11} \cdot N : CHC_6H_5$, spalten läfst. Die neue Substanz, die von etwa 20 Tln. des Isomeren begleitet wird, kry-

stallisiert in Aggregaten von farblosen Nadeln vom F. 58—60° und, da sie leichter l. ist als das inaktive Isomere, ist letzteres eine wahre racemische Verb. Das reinste Präparat der aktiven Substanz zeigte $[\alpha]_D = +27{,}6°$ in 1%iger alkoh. Lsg.

Behandelt man d-Tetrahydro-β-naphtylamin-d-α-bromcamphersulfonat nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode, so läßt es sich leicht benzoylieren, aber das Prod. besteht fast vollständig aus dem inaktiven Benzoyltetrahydro-β-naphtylamin von BAMBERGER u. MÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 850) u. enthält nur wenig *Benzoyl-d-tetrahydro-β-naphtylamin*, $C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Eine bessere Ausbeute von dieser Verb. erhält man, wenn man eine Lsg. von Benzoylchlorid in Bzl. zu einer ebensolchen von d-Tetrahydro-β-naphtylamin bei 0° hinzufügt. Das aktive Benzoylderivat wird durch fraktionierte Krystallisation aus A. isoliert. Es ist weniger l. als das inaktive Isomere und bildet weniger als 5% des Gesamtproduktes. Es krystallisiert in wolligen Nadeln vom F. 155—157°. Der höchste beobachtete Wert für $[\alpha]_D$ war $+58°$ in Aceton.

Behandelt man eine Lsg. von d-Tetrahydro-β-naphtylamin in Bzl. bei 0° mit einer ebensolchen Lsg. von Acetylchlorid, so entsteht ein Gemenge von BAMBERGER u. MÜLLER's inaktivem Tetrahydroacetnaphtalid mit $2-3\%$ *d-Tetrahydroacetnaphtalid*, $C_{10}H_{11} : NH\cdot COCH_3$. Die aktive Verb. ist leichter l. und kann durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. isoliert werden. Lange, farblose Nadeln, F. 104—106°. Der höchste beobachtete Wert für $[\alpha]_D$ war $+37°$ in 2%iger Lsg. in Bzl.

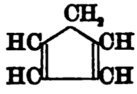
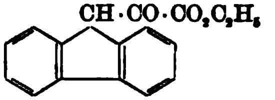
Während der Umwandlung des d-Tetrahydro-β-naphtylamins in seine Benzyliden-, Benzoyl- und Acetylderivate unterliegt die primäre Base bis auf einen kleinen Teil der Racemisierung, u. zwar scheint diese eher stattzufinden, als die B. des Endprod., denn die aktiven Derivate werden keim Erhitzen auf 100° für sich oder in Lsg. nicht racemisiert. Racemisierung, als Resultat der Einw. auf eine Amidogruppe, die an ein asymmetrisches Kohlenstoffatom gebunden ist, scheint noch nicht beobachtet worden zu sein. Die meisten Fälle, mit Ausnahme der des Camphers (KIPPING und POPE, J. Chem. Soc. London **71**. 956) stellen Substanzen dar, in denen eine Hydroxylgruppe an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebunden ist, und in denen die Möglichkeit eines Übergangs von der Enolform zur Ketoform vorliegt. Bemerkenswert ist, daß bei den vorliegenden Fällen nicht das ganze Material racemisiert wird. Dies zeigt, daß das asymmetrische Kohlenstoffatom in der Gruppe $\begin{matrix}-CH_2\\-CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\NH_2\end{matrix}$ in keinem Stadium der Substitution an nur drei Atomgruppen gebunden existiert. Die Arbeit soll fortgesetzt werden, um den Mechanismus der Substitution in dreiwertigen Stickstoffverbb. aufzuklären. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 74—76. 22/3.)

POSNER.

Richard Möhlau und E. Strohbach, *Über J. Abel's Dibenzolazo-β-dinaphtolmethan u. Dinitroso-β-dinaphtolmethan.* Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid, bezw. salpetriger S. auf β-Dinaphtolmethan erhielt ABEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3477; C. **93**. I. 308) zwei Verbb., welcher er für *Dibenzolazo-β-dinaphtolmethan*, $CH_2[C_{10}H_5(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_5]_2$, resp. *Dinitroso-β-dinaphtolmethan*, $CH_2[C_{10}H_5(OH)\cdot (NO)]_2$, hielt; wie die Vff. fanden, sind diese Substanzen jedoch nichts anderes als Benzolazo-β-naphtol u. α-Nitroso-β-naphtol, weil bei ihrer Darst. die Methylengruppe, welche die beiden β-Naphtolreste verknüpft, in Gestalt von Formaldehyd abgespalten wird. — Zur Darst. des *β-Dinaphtolmethans*, $CH_2(C_{10}H_6\cdot OH)_2$, löst man 200 g β-Naphtol in 5000 g w. 50%ig. Essigsäure, trägt nach dem Erkalten unter gutem Rühren 150 g $37{,}22\%$ig. Salzsäure ein und läßt hierauf in dünnem Strahl eine Mischung von 53 g 40%ig. Formaldehydlsg. mit 100 g 50%ig. Essigsäure einfließen. Die über Nacht abgeschiedenen Krystalle werden durch wiederholtes Aufschlämmen in 50%ig. Essigsäure gereinigt. Ausbeute: 195 g eines bei 188—189° schm. Prod. — Die Kuppelung mit Benzoldiazoniumchlorid wurde nach ABEL, sowie in alkal. Lsg.

durchgeführt; bei letzterer Arbeitsweise ist die Ausbeute gleich der theoretischen. Es resultierten grünschillernde Nadeln vom F. 127—128°, die jedoch, nach wiederholter Behandlung mit Tierkohle in alkoh. Lsg., den grünen Oberflächenschimmer verloren, dann bei 128—129,5° schm. u. bei der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die für *Benzolazo-β-naphtol*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, verlangten Werte gaben. — Die große Ähnlichkeit seines „Dinitroso-β-dinaphtolmethans" mit *α-Nitroso-β-naphtol*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NO$, ist bereits ABEL aufgefallen; den Identitätsbeweis erbringen die Vff. durch Reduktion des Prod. zum entsprechenden Aminonaphtol und Oxydation des letzteren zu β-Naphtochinon. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 804—7. 26/3. [16/3.] Lab. für Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule Dresden.)   STELZNER.

Wilhelm Wislicenus, *Über Fluoren- und Indenoxalester.* Wie das Cyclopentadiën (I.; THIELE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 666; C. **1900**. I. 807), lassen sich auch Inden und Fluoren, welche ebenfalls eine reaktionsfähige Methylengruppe zwischen zwei Äthylendoppelbindungen, $\cdot C : \dot{C} \cdot CH_2 \cdot \dot{C} : C \cdot$, enthalten, mit Oxalester durch Na-Äthylat kondensieren. — Bei Anwendung von in Bzl. oder Ä. gel. Fluoren erstarrt die Lsg. zu einem gelben Krystallbrei des an feuchter Luft rasch verschmierenden Na-Salzes, aus welchem durch verd. Schwefelsäure der *Fluorenoxalester* (II.) frei gemacht wird. Glänzende, intensiv gelbe Nädelchen aus Bzl. + PAe.; F. 74—76°; sll., außer in PAe.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. vorübergehend tiefrot; die Kupferverb. ist eine gelbbraune, die Nickelverb. eine zeisiggrüne, amorphe M. — Phenylhydrazon, $C_{12}H_9 \cdot C(: N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. Fügt man zur äther. Fluorenoxalesterlsg. Phenylhydrazin, so fällt ein Nd. aus, der bei 125° schm. und sich bei etwa 140° unter Blasenentw. zers.; krystallisiert man ihn aus Eg. um, so geht er in das Phenylhydrazon über; gelbe Kryställchen; F. 150—151°; die Lsg. in konz. Schwefelsäure wird von $FeCl_3$ rot, dann violett, von $K_2Cr_2O_7$ rot, dann violett u. schließlich grün gefärbt. — Durch w. 15%ige NaOH wird der Fluorenoxalester verseift; die noch nicht analysierte S. krystallisiert aus Eg. in gelben glänzenden Prismen, die, langsam erhitzt, bei 159—160° schm.; taucht man die Probe jedoch in ein auf 145—150° vorgewärmtes Bad, so schm. sie sofort, erstarrt unter 130° wieder, um von neuem bei 160—162° zu schm. und sich unter Gasentw. bei 180° zu zers.; $FeCl_3$ färbt die alkoh.

I.  II.  III.

Lsg. schmutzig dunkelbraun. — Der *Indenoxalester* (III.) fällt aus der wss. Lsg. seines Na-Salzes auf Zusatz von SS. als krystallin. gelber Nd. aus; F. ca. 80°; $FeCl_3$ ruft in der alkoh. Lsg. eine Rotfärbung hervor, die etwas beständiger ist, als beim Fluorenoxalester. — Die *Nitrierung von Methylenverbb.* mittels Äthylnitrat und Na-Alkoholat (vgl. THIELE) ist auch im Laboratorium des Vf.'s studiert worden; auf diesem Wege erhielt z. B. ENDRES aus Phenylessigester den *Phenylnitroessigester*, $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2C_2H_5$, als ein nicht destillierbares Öl, welches die Isomerieerscheinungen des Phenylnitromethans zeigte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 771—73. 26/3. [März.] Würzburg.)   STELZNER.

Oskar Widman, *Zur Kenntnis der Usninsäure.* (Fortsetzung von Seite 424.) 2. Über die Decarbousninsäure. *Decarbousninsäure*, $C_{17}H_{18}O_6$ (entspricht dem *Decarbousneïn* von PATERNÒ, Gaz. chim. ital. **12**. 234, von HESSE, LIEBIG's Ann. **284**. 165; C. **95**. I. 653 und ZOPF, LIEBIG's Ann. **288**. 52; C. **95**. II. 679) entsteht neben Isodecarbousninsäure u. anderen nicht charakterisierten Verbb. aus d-, l- oder i-Usninsäure bei sechsstündigem Erhitzen mit dem vierfachen Gewicht A. auf 150°;

der beim Verdunsten des A. bleibende Rückstand wird mit Ä. gewaschen und aus sd. A. umkrystallisiert. Gelbweiße, dünne Nadeln, F. 176—177°, zll. in sd. A., ll. in h. Chlf. u. Eg., wl. in CS_2 u. sd. Bzl.; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ braunrot gefärbt. Die mit KOH oder Soda erhaltenen gelben Lsgg. färben sich an der Luft braun und reduzieren alkal. Kupfer- und ammoniakal. Silberlsg. Die S. ist optisch inaktiv und wird durch verschiedene Reagenzien leicht verharzt; sie ist zweibasisch, ihre Alkalisalze sind in W. äußerst ll. und krystallisieren nicht. — *Acetyldecarbousninsäure*, $C_{17}H_{17}O_5O \cdot COCH_3$. B. durch Einw. von Acetanhydrid auf Decarbousninsäure, anfangs unter schwacher Erwärmung, dann bei gewöhnlicher Temperatur (beim Kochen entsteht nur ein rotes Öl); feine Nadeln (aus Methylalkohol), F. 120 bis 121° (HESSE 112°). Giebt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ braunrote Färbung; beim Kochen mit Hydroxylaminacetat in alkoh. Lsg. entsteht eine bei 165° (Zers.) schm. Verb. — *Oxime* der Decarbousninsäure. Eine alkal. Lsg. von Decarbousninsäure u. Hydroxylamin giebt ein sehr veränderliches, nicht faßbares Produkt; beim Kochen äquimolekularer Mengen Decarbousninsäure und Hydroxylaminacetat in alkoh. Lsg. bildet sich ein *Oximanhydrid*, $C_{17}H_{17}NO_5$, haarfeine, weiße Nadeln (aus A.), F. 214°, wl. in sd. Methyl- und Äthylalkohol, ll. in k. NaOH. Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid eine *Acetylverbindung*, $C_{17}H_{16}O_4 : NOCOCH_3$, farblose Nadeln (aus Methylalkohol), F. 142°, sll. in w. Methyl- u. Äthylalkohol, wl. in Ä., unl. in NaOH. Löst sich beim Erwärmen in Lauge, und auf Zusatz von Essigsäure fällt eine bei 216—217° schm. Verb., rhombische Tafeln (aus Essigester), Nadeln oder Tafeln (aus A.), die l. in k. NaOH und wahrscheinlich mit dem Ausgangsprodukt identisch ist. Wird durch konz. H_2SO_4 beim Erwärmen im Wasserbade langsam angegriffen und bei längerer Einw. verharzt.

Durch Einw. von Phenylhydrazin und Essigsäure auf alkoh. Lsg. von Decarbousninsäure entsteht nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{18}O_6 + 2C_6H_5NHNH_2 = C_{17}H_{16}O_4(N_2HC_6H_5)_2 + 3H_2O$$

ein bei 210° schm., in A. sll., in Bzl. swl. *Phenylhydrazinderivat;* mit konz. wss. Lsg. von salzsaurem Semicarbazid erhält man kein Semicarbazon, sondern ein *Hydrazon*, $C_{17}H_{18}O_5N_2H_2$, F. 237°. — *Decarbousninsäureanilid*, $C_{17}H_{17}O_5NHC_6H_5$. B. beim Kochen einer alkoh. Lsg. von Decarbousninsäure mit überschüss. Anilin (2 Mol.); lange Nadeln (aus sd. Eg.), F. 235°. Liefert keine Acetylverb. — Decarbousninsäure giebt kein Ammoniakderivat, dagegen reagiert es mit Piperidin, wahrscheinlich unter B. eines Salzes.

Isodecarbousninsäure, $C_{17}H_{18}O_6$. Entsteht neben Decarbousninsäure und ist in deren alkoh. Mutterlauge enthalten; fast farblose, platte Nadeln oder Blätter, F. 197°, ll. in h. A., zwl. in h. Chlf., giebt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ schwarzviolette Färbung. Die S. ist optisch inaktiv, verharzt beim Erwärmen mit Acetanhydrid, liefert kein Anilid und beim Kochen mit Hydroxylaminacetat nur amorphe Produkte.

3. Über die Usnonsäure. Usninsäure wird durch überschüss. $KMnO_4$ zu CO_2, Essigsäure und Oxalsäure oxydiert (S. 424); verwendet man auf eine verd. Lsg. von 10 g inaktiver Usninsäure (die aktiven SS. liefern nur ölige Produkte) 168 ccm 4%iger $KMnO_4$-Lsg., so erhält man neben unveränderter Usninsäure die um ein O-Atom reichere, zweibasische *Usnonsäure*, $C_{18}H_{16}O_8$, gelbe, schief rhomboïdale Tafeln oder unregelmäßig sechsseitige Tafeln, die durch Lösungsmittel leicht in einen nicht krystallisierenden Sirup verwandelt werden; zers. sich langsam oberhalb 160° ohne bestimmten F., wl. in h. A. und Bzl., zll. in Chlf., wl. in Ä. und k. Eg. Giebt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ Braunfärbung. Ammonsalz, gelbe, rektanguläre Tafeln, reduziert ammoniakal. Silberlsg. nur sehr schwach; die Lsgg. der Alkalisalze sind stark gelb bis rotgelb. Liefert weder mit Acetanhydrid, noch m-p-Toluylendiamin oder Hydroxylamin krystallisierte Derivate. Die Unters. wird gelegentlich fortgesetzt.

4. **Über die Konstitution der Usninsäure und ihrer Derivate.** Die ein freies Carboxyl u. eine Carbonylgruppe, aber kein Hydroxyl enthaltende Usninsäure geht nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{16}O_7 + H_2O = CO_2 + C_{17}H_{18}O_6$$

unter CO_2-Abspaltung in Decarbousninsäure über; das in dieser durch Acetylierung nachgewiesene Hydroxyl muſs sich demnach durch Sprengung eines Laktonringes der Usninsäure gebildet haben. Dies neugebildete Hydroxyl nimmt, da Decarbousninsäure zweibasisch, Usninsäure aber nur einbasisch ist, eine Stellung ein, die ihm saure Eigenschaften verleiht. Aus dem Verhalten der Decarbousninsäure gegen Hydroxylamin zieht Vf., in der Annahme, daſs die Ketongruppe oximiert wird, den Schluſs, daſs dabei wieder eine γ-Laktonbildung zwischen Carboxyl- und Hydroxylgruppe stattfindet; daraus, daſs dabei kein Isoxazolonring entsteht, u. die Decarbousninsäure für eine β-Ketonsäure zu beständig ist, ergiebt sich ferner, daſs die Carboxyl- und die Ketongruppe nicht in β-Stellung zu einander stehen können. Decarbousninsäure reagiert mit 2 Mol. Phenylhydrazin unter Austritt von 3 Mol. H_2O u. B. eines alkaliunl. Körpers, es sind bei dieser Rk. wohl die übrigen zwei O-Atome der S. beteiligt, die weder als Carboxyl-, Hydroxyl-, noch Carbonylgruppe vorhanden sind, und die somit wahrscheinlich einem Laktonringe angehören; danach enthielte also die Decarbousninsäure einen Laktonring u. folglich die Usninsäure deren zwei, u. ferner wäre anzunehmen, daſs die Carboxylgruppe in β-Stellung zum CO, die Hydroxylgruppe aber in gleicher Stellung zum Alkoholsauerstoff des zweiten Laktonringes steht, denn dadurch wird die Carboxylgruppe veranlaſst, mit der $CO \cdot NHNHC_6H_5$-Gruppe des aufgesprengten Laktonringes unter Ringschlieſsung zu reagieren, während die alsdann in α-β-Stellung zu einander stehenden zwei Hydroxyle eine Glycidgruppe bilden, wodurch eine neutrale Verb. entsteht.

Da die Usninsäure zu CO_2, Essigsäure und Oxalsäure oxydiert wird, so enthält sie keinen aromatischen („pyknocyklischen") Kern, sondern eine Kohlenstoffkette mit Doppelbindungen; beim Behandeln mit Jod und KOH entsteht aus ihr Jodoform, durch 50%ige KOH auſser CO_2 auch Aceton, es muſs also die Atomgruppierung $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C$, resp. $CH_3 \cdot CO \cdot C(COOH) : C$ vorhanden sein. Unter Berücksichtigung der optischen Aktivität stellt Vf. für die Usninsäure Formel I. auf, wodurch sie als Derivat der Acetessigsäure erscheint, und für die aus der Usninsäure beim Erhitzen mit wasserhaltigen Lösungsmitteln unter Abgabe von CO_2 entstehende Decarbousninsäure Formel II. An diesen beiden Formeln erläutert Vf. die B. sämtlicher Derivate beider Säuren.

```
             O——CO                                      O——CO
I.  CH3·CO·C : C·C : C·CH·C8H11       II.  CH3·CO·CH : C·C : C·CH·C8H11
               |  |   |                                   |    |
              CO——O   COOH                               OH   COOH
```

Aus der inaktiven einbasischen Usninsäure entsteht durch Aufnahme eines O-Atoms die zweibasische Usnonsäure wahrscheinlich in der Weise, daſs das H-Atom des die Carboxylgruppe tragenden Methins hydroxyliert wird; die Konstitution der Usnonsäure wäre also durch Formel III. wiederzugeben.

```
                   O——CO OH
III.  CH3·CO·C : C·C : C · C·C8H11
                 |  |     |
                CO——O    COOH
```

Die in allen drei Formeln vorkommende Gruppe C_8H_{11} dürfte rein aliphatisch und am wahrscheinlichsten in $—CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_3$ aufzulösen

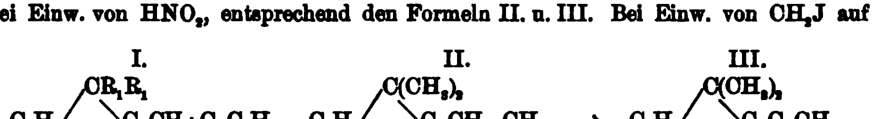
sein. Näheren Aufschluß darüber erhofft Vf. von der Fortsetzung seiner Versuche. (LIEBIG's Ann. **310**. 265—301. 22/3. Upsala. Lab. d. Univ.) HELLE.

G. **Plancher**, *Neue Untersuchungen über die Einwirkung von Alkyljodiden auf die Indole.* Vf. teilt zur Aufklärung des Mechanismus der Rkk. bei der Einw. von Alkyljodiden auf Indolderivate u. der dabei beobachteten Umlagerungen (vergl. Gaz. chim. ital. **28**. II. 333. 374. 391. 405. 418; C. **99**. I. 280. 282. 348) folgende Thatsachen mit:

I. Zunächst bereitete Vf. das β-Äthyl-β-N-dimethyl-α-methylenindolin in vollkommen reinem Zustand durch Methylierung des Kondensationsprod. vom *Phenylhydrazon* des *Methyläthylacetons*, $C_6H_{12}\cdot N_2H\cdot C_6H_5$, Kp_{20}. 183—185°, Kp_{75}. 198—200°, und alkoh. Chlorzink. Dabei entsteht zuerst das Chlorzinksalz $(C_{12}H_{15}N)_2ZnCl_2$, aus A. Nadeln, F. 200—202°, das mit Alkali das freie *β-Äthyl-β-α-dimethylindolenin*, $C_{12}H_{15}N$, Kp. 242—244° liefert. (*Pikrat* dieser Base schm. bei 152—153°, ihr *Oxim* bei 158—159°.) Mit CH_3J giebt diese Base das *Jodhydrat* des *β-Äthyl-β-N-dimethylmethylenindolins*, $C_{13}H_{17}N\cdot HJ$, aus absolutem A. Nadeln, F. 244° unter Zers. Auch der F. des Pikratsalzes dieses Indolinderivates wurde etwas höher zu 123—124°, als bisher gefunden, doch weist Vf. die Identität des Jodhydrates u. der anderen Salze mit den früher beschriebenen Prodd. durch Darst. des *Benzoylderivates*, F. 119—120°, nach. Letzteres liefert bei der Hydrolyse neben einem unreinen basischen Prod. Benzoësäure u. Acetophenon. Dadurch wird die vom Vf. für die Benzoylderivate der Methylenindoline aufgestellte Konstitutionsformel bestätigt, mit der Erweiterung, daß, zur Erklärung ihrer Beständigkeit gegen Permanganat, Vf. die tautomere cyklische Formel I. annimmt. Die Hydrolyse des analog konstituierten *Acetylderivates*, F. 85 bis 86°, mit verd. HCl nahm keinen glatten Verlauf. — Das β-Äthyl-β-N-dimethyl-α-methylenindolin erhielt Vf. auch direkt, statt durch Methylierung des betreffenden Indolenins, durch Kondensation des *Methylphenylhydrazons* des *Methyläthylacetons*, $C_6H_{12}\cdot N_2CH_3C_6H_5$, Kp_{30}. 154—157°, mittels alkoh. Chlorzink oder alkoh. Jodwasserstoffsäure.

II. Teilweise in Gemeinschaft mit **Aldo Bonavia** hat Vf. auch auf gleiche Weise wie das β-Äthyl-β-N-dimethyl-α-methylenindolin sein Isomeres, das *β-β-N-Trimethyläthylidenindolin* bereitet. Das *Phenylhydrazon des Äthylisopropylketons*, Kp_{30}. 172—174°, giebt mit alkoh. Chlorzink *α-Isopropyl-β-methylindol*, Kp_{30}. 175—177°, Kp_{755}. 288—290°. (*Pikrat*, F. 165—166°), u. *α-Äthyl-β-β-dimethylindolenin*, aus Lg. farblose Krystalle, F. 52—53°, Kp_{25}. 129—130°. (*Pikrat*, F. 137—138°, *Jodhydrat*, F. 186°.) Mit HNO_2 liefert diese Base ein *Ketoxim*, F. 175°, der erste bekannte Fall der Umwandlung einer Äthylgruppe eines aromatischen Körpers in eine Oximgruppe bei Einw. von HNO_2, entsprechend den Formeln II. u. III. Bei Einw. von CH_3J auf

I. II. III.



dieses Indolenin, sowie andererseits durch direkte Kondensation des Methylphenylhydrazons des Äthylisopropylketons entsteht das *Jodhydrat* des *β-β-N-Trimethyläthylidenindolins*, $C_{13}H_{17}N\cdot HJ$, F. 185—186°, identisch mit dem wohl nicht ganz rein erhaltenen *Jodhydrat* des *Tetramethyldihydrochinolins* von PICCININI (Gaz. chim. ital. **28**. I. 187; C. **98**. I. 1060). *Pikrat*, F. 107—108°.

III. Bei langsamem Erhitzen schm. das *β-β-N-Trimethyläthylidenindolinjodhydrat*, F. 185—186°, erst gegen 220°. Krystallisiert man die abgekühlte geschm. M. aus 100 %ig. A. um, so zeigt sie den F. des *Jodhydrats* des isomeren *β-Äthyl-β-N-dimethyl-*

α-methylenindolins, in das sie sich also beim Erhitzen umgelagert hat. In gleicher Weise, durch Umlagerung infolge längeren Erhitzens auf höhere Temperaturen, ist die B. von *β*-Äthyl-*β*-N-dimethyl-*α*-methylenindolin aus dem *α*-Äthyl-*β*-methylindol, die eines Isomeren des *β*-*β*-N-Trimethylisopropylidenindolins (F. seines Jodhydrates, $C_{14}H_{18}N \cdot HJ$, 232°) aus dem *α*-Isopropyl-*β*-methylindol etc. zu erklären, indem in allen diesen Fällen die weniger beständige, niedriger schm. Verb. in ein höher schm., stabileres Isomere übergeht, und die schwereren Gruppen die *β*-Stellung, näher dem Phenylrest, einzunehmen suchen.

IV. Bei niederen Temperaturen, bei mehrstündigem Erhitzen auf 60—85°, reagieren die Alkyljodide in normaler Weise mit den *α*-, *β*-disubstituierten Indolen unter B. der betreffenden Indolenine, so liefert das *β*-Äthyl-*α*-methylindol mit CH_3J das *β*-Äthyl-*β*-*α*-methylindolenin, das *α*-Äthyl-*β*-methylindol das *β*-*β*-Dimethyl-*α*-äthylindolenin etc.

Den Schlufs der Arbeit bilden theoretische Betrachtungen über Pyrrolkerne und ihre tautomeren Formen, sowie Prioritätsansprüche gegenüber BRUNNER. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 115—22. 18/2.*) ROTH.

P. Petrenko-Kritschenko, *Die Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyronverbindungen.* (Nachtrag zu S. 607). Tetrahydropyronoxime des nebenstehenden Typus besitzen die Eigenschaft, mit den verschiedenartigsten Lösungsmitteln Doppelverbb. einzugehen, die, meist wenig beständig, teils einer bestimmten rationellen Formel entsprechen, teils den Hydraten analog, eine schwankende Zus. zeigen, je nach der Temperatur, bei welcher sie sich gebildet haben.

$H_2C—C(:N \cdot OH)—CH_2$
R.CH——O——CH.R

— So wurden vom *o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyron*, aufser den vom Vf. und ROSENZWEIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1744; C. **99**. II. 209) beschriebenen, noch die folgenden Doppelverbb. dargestellt: $C_{21}H_{25}O_4N + C_3H_8O_3$ aus Glycerin; zwl. Krystalle; F. ca. 126°. — $C_{21}H_{25}O_4N + 2^1/_2 C_2H_6O_2$ aus Äthylenglykol; glänzende Krystalle, die, rasch erhitzt, bei 106° schm. — Die Verbb. $C_{21}H_{25}O_4N + 1^1/_2 C_6H_6$ (aus Bzl.) und $C_{21}H_{25}O_4N + 2CCl_4$ (aus Tetrachlorkohlenstoff) waren sehr wenig beständig. — Aus Chinolin wurden bei ca. 140° schm. Krystalle von schwankender Zus. erhalten; der höchste Chinolingehalt entsprach ungefähr der Formel $C_{21}H_{25}O_4N + 2C_9H_7N$. — Die Verbb. des Oxims mit Malonester, Acetessigester, Äthyläther, Amylalkohol, Valeriansäure, Äthylenbromid und Nitrobenzol waren nicht von konstanter Zus.; ebenso wenig gelang es, mit den verschiedenartigen Doppelverbb. des *o-Dimethoxydiphenyltetrahydropyrons* stimmende Analysenzahlen zu erhalten. — *Doppelverbb. des Diphenyltetrahydropyronoxims*, $C_{17}H_{17}O_2N + 2C_2H_6O_2$, aus Äthylenglykol; glänzende Krystalle; F. ca. 145°. — $C_{17}H_{17}O_2N + C_3H_8O_3$, aus Glycerin; glänzende Nädelchen; F. 147°. — Auch die Benzoylverb. des Oxims, $C_{24}H_{21}O_3N$ (Krystalle aus Essigsäure; F. 157°; unl. in W.; wl. in A.), besitzt die Fähigkeit, sich mit ihren Lösungsmitteln, z. B. Äthylenglykol, zu verbinden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 744—47. 26/3. [5/3.] Neuruss. Univ. Odessa.) STELZNER.

J. Gadamer, *Zur Kenntnis einiger Solanaceenalkaloide. Erwiderung an Herrn O. Hesse.* Zu der unter gleichem Titel in LIEBIG's Ann. **309**. 75 ff.; C. **99**. II. 992 erschienenen Arbeit von O. HESSE bringt Vf. einige Berichtigungen. Er bezweifelt die Angabe HESSE's, dafs sich das Goldsalz des *Atropins* beim Aufbewahren allmählich in dasjenige des *Hyoscyamins* umwandeln solle, ein Verhalten, das um so überraschender erscheint, weil Hyoscyamin selbst unbeständig ist und zum Übergang in Atropin neigt, u. weil dann aus einer optisch inaktiven Substanz eine optisch aktive entstehen müfste. Anschliefsend an die historischen Bemerkungen HESSE's über *Atroscin* skizziert Vf. die Verhältnisse, die zur Zeit der Veröffentlichung seiner

Arbeit über die Identität des Atroscins-HESSE mit dem i-Skopolamin-SCHMIDT (Arch. der Pharm. **236**. 382; C. **98**. II. 664) obwalteten, und kritisiert dann im Hinblick auf die darin aufgestellten Sätze die neuerlichen Angaben HESSE's. (LIEBIG's Ann. **310**. 352—63. 22/3. [15/11. 1899.].) HELLE.

Physiologische Chemie.

C. Liebermann, *Zu O. Hesse's Abhandlung über die Rhabarberstoffe und damit verwandte Körper.* Vf. tritt in dieser Mitteilung den Ausführungen O. HESSE's, LIEBIG's Ann. **309**. 32; C. **99**. II. 998 entgegen, und wendet sich besonders gegen die Formulierung der *Chrysophansäure*, des *Rhabarberons*, des *Protophyscions*, des *Rheïns* u. *Emodins* durch HESSE, die zu wenig begründet erscheint. (LIEBIG's Ann. **310**. 364—69. 22/3. [31/12. 1899.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) HELLE.

M. Hoehnel, *Das Vorkommen von Dulcit in der Rinde von Evonymus artropurpureus.* Dulcit ist als Bestandteil der Kambialschicht von Evonymus europaeus schon längere Zeit bekannt. Dagegen hat man bisher nach PASCHKIS (Z. physik. Ch. **25**. 193) angenommen, daſs in der Rinde von Evonymus artropurpureus Mannit enthalten ist. Vf. weist nach, daſs auch hierin nur Dulcit vorkommt. Er isolierte aus Rinde, welche er von MERCK-Darmstadt bezog, monokline Säulen $C_6H_{14}O_6$, F. 188°, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure, F. 210°, lieferten, und deren Hexacetylverb. F. 170° hatte. (Pharm. Ztg. **45**. 210—11. 17/3. Pharm. Inst. der Univ. Breslau.) WOY.

Henri Coupin, *Über die Giftigkeit der Erdalkaliverbindungen für höhere Pflanzen.* Bei der Bestimmung der Giftigkeit der Erdalkaliverbb. gegen kleine Getreidepflänzchen wurden folgende Resultate erhalten: $CaCO_3$, $CaSO_4$, CaF_2, $BaSO_4$, $BaCO_3$ u. Bariumoxalat sind nicht giftig. Für die anderen Verbb. sind die Resultate in der folgenden Tabelle nach Giftäquivalenten zusammengestellt, d. h. es ist das Gewicht der Verb. angegeben, welches, in 100 g W. gel., hinreicht, um die Pflanzen zu töten:

	Calcium	Strontium	Barium
Bromid	3	2	0,62
Chlorid	1,85	1,50	0,235
Jodid	0,31	0,093	0,019
Nitrat	4	3,5	0,185
Chlorat	—	—	0,0038
Phosphat	2,5	—	—
Acetat	1,25	—	0,156

Aus diesen Daten zieht Vf. eine Reihe von Schluſsfolgerungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 791—93. [19/3.*] Sorbonne.) HESSE.

H. Bordier, *Spezifische Wärme des Blutes.* Für die spezifische Wärme des Blutes giebt LANDOIS folgende Werte an: Arterienblut: 1,031, Venenblut: 0,892 und entfibriniertes Blut: 0,927. Vf. hat diese Daten geprüft u. auf das Blut verschiedener Tiere ausgedehnt. Es wurden folgende Mittelwerte erhalten: Arterienblut: 0,901, entfibriniertes Blut: 0,920, Serum: 0,932; bezüglich des Einflusses der Natur des Blutes: Arterienblut: 0,906 u. Venenblut: 0,893 im Durchschnitt. Die von LANDOIS für das Arterienblut angegebene Zahl 1,031 ist also falsch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 799—800. [19/3.*].) HESSE.

Berthelot macht zu der vorstehenden Arbeit die Mitteilung, daſs er bereits

früher (Ann. Chim. Phys. [6] **20.** 178; C. **90.** II. 4) ähnliche Bestimmungen gemacht hat. Die *spezifische Wärme des Blutes* ist nicht konstant, sie wechselt beträchtlich mit dem Wassergehalt des Blutes. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130.** 799. [19/3.*].) HESSE.

Léon Herlant, *Untersuchungen über die Nukleïnsäure aus unreifer Lachsmilch, aus Kalbsthymus und aus Hefe.* I. Nukleïnsäure aus unreifer Lachsmilch. Nach dem Kupfer-Kali-Verfahren (Arch. exp. Pathol. und Pharmak. **43.** 55) wurde aus unreifer Lachsmilch, die aus dem Nachlasse von MIESCHER stammte, die Verb. $C_{40}H_{51}\cdot{}^{8}/_{10}Cu\cdot 2^{1}/_{10}N_{14}O_{16}\cdot 2P_2O_5 + 8^{1}/_{2}H_2O$, mittels Kaliumacetat die Verb. $3(C_{40}H_{50}Cu_2N_{14}O_{10}\cdot 2P_2O_5 + 4H_2O) + 7(C_{40}H_{52}Cu_2N_{14}O_{16}\cdot 2P_2O_5 + 2H_2O) + 3(C_5H_5N_5)$ erhalten, woraus für die kupferfreie Nukleïnsäure berechnet wird: $C_{40}H_{58}N_{14}O_{16}\cdot 2P_2O_5$. — II. Nukleïnsäure aus Thymus. Aus Thymus wurde nach vorheriger Verdauung mit Magensaft mittels des Kupfer-Kali-Verf. erhalten: $3(C_{40}H_{52}Cu_2N_{14}O_{16}\cdot 2P_2O_5) + 2(C_{40}H_{50}Cu_2N_{14}O_{16}\cdot 2P_2O_5)$, mittels Kaliumacetat $2(C_{40}H_{52}Cu_2N_{14}O_{16}\cdot 2P_2O_5) + 2(C_{40}H_{50}Cu_2N_{14}O_{10}\cdot 2P_2O_5) + C_5H_5N_5 + 4H_2O$, woraus für die Nukleïnsäure berechnet wird: $C_{40}H_{50}N_{14}O_{18}\cdot 2P_2O_5$. Dies ist auch die Zus. der Nukleïnsäure aus reifer Lachsmilch. — III. Nukleïnsäure aus Hefe. Die Nukleïnsäure aus Hefe, die *Mykonukleïnsäure*, giebt bei der Spaltung Guanin, Adenin u. eine Kupferoxyd reduzierende Substanz. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44.** 148—59. 22/3. Strafsburg. Lab. f. exp. Pharmakologie.) SIEGFRIED.

Ugolino Mosso, *Schnelligkeit der Absorption und Assimilation der Albuminoide und der Fette.* (Vgl. S. 775). IV. Verss. mit Eiereiweifs. Selbst gröfsere Mengen Eiereiweifs werden nur langsam unter geringer Wärmeentw. ausgenützt. Die Hunde zeigten an dem der Nahrungsaufnahme folgenden Tage eine zwar nur wenig höhere Körpertemperatur, als an dem Versuchstage. — V. Verss. mit Fleisch bestätigten die beim Eiereiweifs gemachten Erfahrungen, dafs die Albuminoide, auch unter für sie günstigen Bedingungen, weit langsamer ausgenützt werden, als die Kohlehydrate, u. dafs sie sich zu einer raschen Energieerzeugung nicht eignen. — VI. Schnelligkeit der Absorption u. Assimilation der Fette. Fette, wie Butter, Schweineschmalz, werden noch langsamer ausgenützt, als die Eiweifsstoffe. Höhere Temperaturzunahme liefs sich, ähnlich wie bei den Verss. mit Eiweifs, nur nach vorangegangenem längeren Fasten konstatieren. Die Körpertemperatur der fastenden Hunde war an dem der Nahrungsaufnahme folgenden Tage bei Fettzuführung verhältnismäfsig höher, als bei Eiweifsnahrung, dagegen nahmen in letzterem Falle die Hunde weniger an Gewicht ab, als bei Fettnahrung. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9.** I. 122—29. 18/2.* Pharmakolog. Univ.-Lab. Genua.) ROTH.

V. Grandis, *Studien über die Gesetze, welche die Elimination der Kohlensäure bei der Atmung regeln. — Einflufs der Konzentration des Blutes auf die Tension der darin enthaltenen Kohlensäure.* Verss. mit venösem und arteriellem Blut, das in einem besonders konstruierten App. in konz. Lsgg. von NaCl, resp. Zucker gebracht wurde, ergaben, dafs die Zunahme der Konzentration des Blutes eine Zunahme der Tension der darin enthaltenen Gase bedingt. Wahrscheinlich wird ebenso beim lebenden Tier durch die Konzentration, welche das Blut bei seiner Zirkulation in den Lungen erfährt, eine vorübergehende Zunahme der Tension der Blutgase eintreten u. sich auf diese Weise vielleicht der besonders von BOHR und HALDANE beobachtete grofse Unterschied zwischen der Tension der Kohlensäure des Blutes und der der Kohlensäure in der Luft der Lungenbläschen erklären lassen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9.** I. 130—37. 18/2.* Physiolog. Univ.-Lab. Pisa.) ROTH.

J. C. Th. Scheffer, *Studien über den Einflufs des Alkohols auf die Muskelarbeit.* Die Verss., welche Vf. selbst an dem Ergographen MOSSO's angestellt hat, zeigen,

dafs der A. eine Steigerung der Arbeitsleistung sowohl des frischen, als des ermüdeten Muskels bewirkt, die sich bei dem Genusse einer mäfsigen Gabe A. schon nach 5 Min. geltend macht und allmählich sich steigernd bis zu einer halben Stunde andauert. Hierauf folgt eine Abnahme, und die Arbeitsleistung sinkt unter die Gröfse, welche sie vor dem Alkoholgenufs hatte. Die Zunahme der Arbeitsleistung nach Alkoholgenufs ist nicht eine scheinbare, wie vielfach angenommen wird, indem der Alkohol nur das Ermüdungsgefühl betäubt, sondern beruht auf einer Erhöhung der Erregbarkeit des Nervensystems. Auf diese Erhöhung der Erregbarkeit folgt dann eine Erniedrigung. Wird der periphere motorische Nervenapparat bei Tieren durch Injektion von Curare eliminiert, so hat der Alkohol keinen Einflufs auf die Muskelarbeit. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44.** 24—58. 22/3. Utrecht. Physiolog. Lab.)

SIEGFRIED.

Otto Loewi, *Beiträge zur Kenntnis des Nukleïnstoffwechsels. I. Mitteilung.* Die Beobachtungen an Menschen ergaben, dafs verschiedene Personen nach Genufs nukleïnreicher Nahrung Phosphorsäure und Harnsäure in gleichem Verhältnisse ausscheiden. Deshalb hält Vf. es für wahrscheinlich, dafs beim Menschen aus Nukleïnen die gleiche Menge Harnsäure gebildet und unverändert ausgeschieden wird. Überhaupt schieden verschiedene Personen bei gleicher Nahrung auch ohne Nukleïnzusatz die gleichen Mengen Harnsäure aus, weshalb die Ausscheidung der Harnsäure nach Vf. nur von der Art der Nahrung abhängig ist. Nach Thymusfütterung sinkt die Menge des Harnstoffes absolut und prozentisch wesentlich mehr, als der Zunahme des Harnsäure- und Basen-N entspricht, so dafs die Nukleïnaufnahme die Ausscheidung eines nicht oxydierten stickstoffhaltigen Körpers vermehrt. Allantoin tritt hierbei nicht auf. Auch nach Allantoingenufs war nur ein geringer Teil des aufgenommenen Allantoins im Harne nachweisbar. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44.** 1—23. 22/3. [Dezember 1899.] Marburg. Pharmakologisches Inst.) SIEGFRIED.

Pharmazeutische Chemie.

F. Malméjac, *Über eine Veränderung des destillierten Kirschlorbeerwassers.* Ein in grüner Glasflasche aufbewahrtes Kirschlorbeerwasser besafs nicht den charakteristischen Geruch, sondern roch unangenehm, etwas an Schimmel erinnernd. Die Flasche war nur zur Hälfte gefüllt und mit Korkstöpsel verschlossen. Der in der Fl. vorhandene Bodensatz bestand aus zahlreichen verfilzten Pilzfädchen, welche nach allen Richtungen hin ihre Spitzen aussandten. In diesen Fäden hatten sich Krystalle abgelagert. Um welche Art von Pilzen es sich hier handelte, u. welcher Natur die krystallinischen Substanzen waren, hat Vf. nicht näher untersucht. Der Blausäuregehalt der Probe war von 0,05°/₀ auf 0,008°/₀ herabgegangen. (J. Pharm. Chim. [6] **11.** 222. 1/3. [2/2.].) PROSKAUER.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Artemisin*, $C_{15}H_{18}O_4$, ein Alkaloid aus der Artemisia maritima (vgl. FREUND & MAI, Chem.-Ztg. **22.** 21), wird neuerdings in Verb. mit Quassin und Ferrooxalat bei Chlorose und Anämie empfohlen. — *Atrabilin* ist ein aus der *Glandula suprarenalis* hergestelltes, haltbares Präparat, eine hellgelbe, schwach opalisierende Fl. von schwach fleischextraktähnlichem Geruch. Es bringt nach WOLFFBERG alle durch das Cocaïn eintretenden Symptome, mit Ausnahme der Mydriasis und Anästhesie, in unvergleichlich stärkerem Grade, wie dieses hervor und findet in der Augenheilkunde bei tiefer Ciliarinjektion und funktioneller Hyperämie Verwendung. — *Resorbinquecksilber* ist eine Mischung von Hg u. dem neu eingeführten Konstituens *Resorbin* im Verhältnis von 1 : 3 u. dient als Ersatzmittel für Ungt. hydrarg. ciner. (Pharm. Ztg. **45.** 173. 3/3.) DÜSTERB.

Neue Arzneimittel *u. pharmazeutische Spezialitäten. Sidonal* ist *chinasaures*

Piperazin, ein neues Gichtmittel, welches von Benno Jaffé und Darmstädter, Berlin-Martinikenfelde, in den Handel gebracht wird. (Pharm. Ztg. **45**. 182. 7/3.) Düsterbehn.

Overlach, *Zur Kenntnis einiger neuer Arzneimittel.* Vf. benutzt als Ersatz für das Cotoinum verum das *Fortoïn*. Dasselbe wird durch Einw. von Formaldehyd auf Cotoin hergestellt u. bildet gelbe, zimmtartig riechende Krystalle vom F. 211—213°, ist ll. in Chlf., Aceton, Eg., wl. in A., Ä., Bzl., unl. in W. u. ll. in Alkalien. Das Fortoïn ist Methylendicotoin von der Zus. $CH_2(C_{14}H_{11}O_4)_2$. Das Präparat ist sehr wenig giftig u. besitzt fäulniswidrige u. sogar bakterizide Eigenschaften. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **21**. 249—54. 10/3. Greiz.) Proskauer.

A. Eichengrün, *Die chemischen Nährmittel der Neuzeit.* In der vorliegenden Abhandlung giebt Vf. eine erschöpfende, bis zum Ende des vorigen Jahres reichende Übersicht über die Entw. und den gegenwärtigen Stand der Nährmittelfabrikation, die sich in Form eines kurzen Referates nicht gut wiedergeben läßt. Vf. behandelt vier Gruppen, und zwar: 1. Die Präparate, welche hauptsächlich Genuſs- und Anregungsmittel sind (Typus des Fleischextraktes). — 2. Die Präparate, welche gleichzeitig Nährwirkung u. appetitanregende Wirkung besitzen (Typus der Somatose). — 3. Die eigentlichen Eiweiſskörper, welche nur eine vermehrte N-Zufuhr bezwecken, u. zwar: a) die l., aus leicht verdaulichem Eiweiſs dargestellten (Typus der Nutrose), b) die unl., aus Fleisch- u. Pflanzenmehl erhaltenen (Typus des Tropons). — 4. Die Gemische aus Eiweiſs, Fett u. dextriniertem Mehl (Typus der Kindermehle). (Z. f. angew. Ch. **1900**. 261—69. 13/3. [2/12. 1899.] Vortrag auf der Wanderversammlung des Rhein. Bezirksvereins deutscher Chemiker zu Elberfeld.) Düsterbehn.

Albert Breitenstein, *Über Kryofin.* Kryofin ist Methylglykolsäurephenetidid, ein weiſses, geschmack- u. geruchloses Pulver, wl. in W., l. in A., Ä. u. Chlf. Es soll als Antipyreticum und Analgeticum benutzt werden; Nebenerscheinungen unangenehmer Art hat Vf. nach Gebrauch des Präparates bei seinen Patienten nicht beobachtet. (Therap. Monatsh. **14**. 137—39. Basel.) Proskauer.

L. Spiegel u. **Max Náphtali**, *Untersuchungen über Naftalan.* (Therap. Monatsh. **14**. 140—43. März. — C. **1900**. I. 356.) Proskauer.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. V. Pirsson, *Ein Ägiringranit von Miask im Ural.* Unter einer Suite von Miasciten befand sich ein hellfarbiges Stück, welches an einen mittelkörnigen Sandstein erinnerte. Statt des glitzernden, schwarzen Glimmers des gewöhnlichen Miascits führt es butzenartig zusammengehäufte Aggregate eines stumpf-schwarzen Eisenmagnesiumminerals, welches hinsichtlich seiner Menge erheblich hinter dem Quarz u. Feldspat zurückbleibt, wodurch das Gestein einen ausgesprochen leukokratischen Charakter erhält. U. Mikr. wurde Apatit, Zirkon, Ägirin, Albit, Mikroklin, Orthoklas und Quarz konstatiert. Der Ägirin besitzt seine gewöhnlichen Eigenschaften u. tritt in Form deutlicher, aber nicht wohl krystallisierter Körner auf. Mörtelstruktur weist auf dynamische Prozesse hin, im übrigen ist die Struktur die eines Aplitgranits. Vf. bezeichnet das Gestein als *Ägiringranit*, *bez. Ägirinaplit* u. weist auf die Seltenheit dieser Mineralkomposition hin. (Am. J. Science, Silliman [4] **9**. 199—200.) Hazard.

Federico Millosevich, *Mineralien und Pseudomorphosen aus dem Bergwerk von Malfidano (Sardinien).* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **7**. II. 249; C. **99**. I. 57.) Vf. macht genauere Angaben über die von ihm beobachteten Krystallformen am *Cerussit*, *Anglesit*, *Smithsonit*, *Gips* von *Malfidano*. Sodann beschreibt Vf. die

daselbst gefundenen *Pseudomorphosen* vom Cerussit zum Anglesit, Cerussit zum Phosgenit, Smithsonit zum Calcit und Smithsonit zum Anglesit, letzteres eine bisher noch nicht beobachtete Pseudomorphose. In diesen verschiedenenen Pseudomorphosen sieht Vf. neue Beweise zu Gunsten der Hypothese, welche für Galmei eine spätere sekundäre B. annimmt, gegenüber der der Blende u. des Bleiglanzes. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 153—59. 4/3.* Mineralog. Univ.-Inst. Rom.) Roth.

Frederic R. Mallet, *Wasserfreie Sulfate von der Form* $2M^{II}SO_4 \cdot R^I_2SO_4$, *besonders diejenigen von isometrischer Krystallisation.* (J. Chem. Soc. London **77**. 216 bis 224. — C. **1900**. I. 216.) Posner.

W. Spring, *Die Plastizität der festen Körper und ihr Zusammenhang mit der Bildung der Gesteine.* (Bull. Acad. roy. Belgique **37**. 790—815. — C. **1900**. I. 687.) Arendt.

Clifford Richardson, *Notizen zum Texaspetroleum.* Die Abhandlung enthält die Daten für die rapide Entw. der Corsicana- und Sour-Lake-Petroleumlager in Navarro-Co, resp. Hardin-Co, Texas, sowie die üblichen Daten für spez. Gew., Entflammungspunkt und Gehalt an flüchtigen Prodd. der Rohöle und die Resultate der Fraktionierung vor und nach der Behandlung mit NaOH und H_2SO_4. — Von Interesse ist die Notiz, dafs der ölführende Sand reichlich Foraminiferen enthält, wie auch die miocänen Thonschiefer von Californien, in denen der ölführende Sand der Pacificabdachung enthalten ist, die Überreste von Baccillariaceen u. Schwammspitzen in reichlicher Menge enthalten. In einigen dieser Schiefer fanden sich mkr. kleine Asphaltpartikelchen innig gemischt mit Schalenstückchen, womit die Ansichten von Kraemer u. Spilker (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2940; C. **99**. II. 1138) über die Entstehung des Petroleums eine neue Stütze erhalten. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 121 bis 123. 28/2. [19/1.] New-York.) Ruff.

Clifford Richardson, *Petroleum von dem Olindafeld, Californien.* Wie in der vorhergehenden Abhandlung, giebt Vf. auch hier die Daten für die Entw. des Feldes, dann die üblichen Daten für das Petroleum und dessen einzelne Fraktionen. Das Öl enthält Phenole, die ihm durch Behandeln mit NaOH, sowie Basen (Chinolin u. Pyridin) und aromatische KW-stoffe, die ihm durch Behandeln mit Schwefelsäure entzogen werden; auch einige Schwefelderivate sind darin vorhanden. Das Öl eignet sich nicht zur Rektifikation, ist aber vom wissenschaftlichen Standpunkte aus von hohem Interesse und wohl wert einer sorgfältigen Untersuchung. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 123—24. 28/2. [19/1.] New-York.) Ruff.

Biginelli, *Wasser und Schlamm der Grotten von Santa Cesaria (Lecce).* Bei Santa Cesaria bei Lecce finden sich vier altberühmte Grotten: „grotta Gattulla (Ferrata, Piccola), grotta Grande (solforata), grotta di Papaleo (Fetida), grotta Solforaca“ nahe bei einander, die von einer einzigen schwefelhaltigen Thermalquelle gespeist werden. Infolge des leichten Zutritts des Meerwassers zu den Grotten kann von einer konstanten Temperatur und Zus. des darin befindlichen W. nicht die Rede sein, doch erwies sich das W. der Grotte Gattulla (Ferrata), D^{15}. 1,0265, Temperatur 27°, hinsichtlich seiner Thermalbeschaffenheit und seiner Mineralbestandteile dem W. der anderen drei Grotten durchaus überlegen. 1000 g dieses W. enthielten:

Na_2O	13,8790	g	CO_2	0,1192	g
K_2O	0,1985	„	SO_3	2,152	„
Li_2O	0,0011	„	SiO_2	0,00731	„
CaO	1,2998	„	H_2S	0,0068	„

MgO	1,4414 g	Cl_2	18,66 g
SrO	Spuren	J_2	0,00016 „
Fe_2O_3	Spuren	N_2	0,01637 „
Al_2O_3	0,00085 „	Organische Substanz . .	0,5717 „
TiO_2	Spuren	Trockenrückstand bei 100°	36,54 „
NH_3	0,00238 „	„ „ 180°	34,52 „

Im Inneren des W. dieser Grotte findet sich besonders an den wärmeren Stellen, bei einer Temperatur von 29°, ein Schlamm folgender Zus., bezogen auf 1000 g desselben:

Feuchtigkeit	505,00 g	CaO	115,60 g
Organische Substanz . . .	91,40 „	MgO	0,82 „
Chlor	1,64 „	Fe_2O_3	9,77 „
Schwefelsäureanhydrid . . .	1,90 „	Al_2O_3	7,87 „
Phosphorsäureanhydrid . . .	1,57 „	Na_2O	7,27 „
SiO_2, l. in HCl, D. 1,1 . .	0,16 „	K_2O	3,37 „
Kohlensäureanhydrid . . .	100,08 „	Li_2O	0,005 „
Schwefel der Sulfide . . .	2,11 „	NH_3	0,04 „
Freier Schwefel	0,80 „	Rückstand, unl. in HCl . .	155,23 „

Dieser Schlamm, der den der drei anderen Grotten an Wärme übertrifft, ist für gewisse Hautkrankheiten von therapeutischem Wert, doch würde sich die Bedeutung der Grotte, ihres W. und ihres Schlammes erhöhen, wenn man den Zutritt des Meerwassers in die Grotte einschränken und dadurch die Thermalität des W. und des Schlammes, auf die sich seine Wirksamkeit zum gröfsten Teil gründet, vermehren könnte. (Annali Farmacoterapia e Chim. **1899.** 490—502. November-Dezember 1899. Chem. Lab. Öffentl. Gesundheitsamt.) Roth.

H. L. Preston, *Meteorit von Illinois Gulch.* Der als „Illinois Gulch", Deer Lodge County, Montana, bezeichnete Siderit besafs schinkenähnliche Gestalt, schwankte im Durchmesser zwischen 63, 104 u. 105 mm u. wog 2435 g. Von der Kruste war wenig erhalten, besonders in den tieferen Gruben hatte sich reichlich Calciumcarbonat angesetzt zum Beweis, dafs der Stein schon lange an seiner Fundstätte gelegen hatte. Troilit fand sich nur auf einer von fünf Schnittflächen und auch da nur in geringer Menge. Beim Ätzen wurden keine charakteristischen Figuren erhalten. Als Rhabdit wurden kleine, dunkel stahlgraue verstreute Krystalle u. Häufchen aufgefafst. Die Ätzfläche besafs grofse Ähnlichkeit mit der des Morrodalsideriten (Norwegen). Mariner u. Hoskins fanden:

Fe	Ni	Co	Si	P	C	Summe	D.
92,51	6,70	0,16	Sp.	0,62	0,01	100,00	7,7

(Am. J. Science, Silliman [4] **9.** 201—2.) Hazard.

Analytische Chemie.

Verbièse, *Die Analyse des Wassers in Rücksicht auf dessen Enthärtung.* Die zur Enthärtung eines W. nötigen Mengen Kalkw. und Sodalsg. bestimmt Vf., indem er das W. einmal nach Boutron-Boudet, dann mit Methylorange als Indikator titriert. Durch letztere Titration erhält er die temporäre Härte, durch erstere die Gesamthärte. Aus der Differenz beider ergiebt sich die bleibende, durch Soda zu fällende Härte. Ggw. von Soda im W. würde dadurch angezeigt werden, dafs die Härtegrade mit Methylorange die mit Seifenlsg. übersteigen würden. (Ann. Chim. anal. appl. **5.** 89—91. 15/3.) Woy.

E. Rupp, *Eine volumetrische Gehaltsbestimmung des Jodeisensirups.* Die genaue Resultate gebende Methode beruht auf der Abscheidung des Jods mittels Kaliumpermanganat:

$$10FeJ_2 + 3K_2Mn_2O_8 + 24H_2SO_4 =$$
$$J_{20} + 5Fe_2(SO_4)_3 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 24H_2O.$$

Überschüssiges Permanganat wird durch den vorhandenen Zucker zerstört, und das J scheidet sich aus der geklärten Fl. pulverig ab. Setzt man dann KJ hinzu, so wird einerseits das abgeschiedene J gel., andererseits durch Reduktion des Eisenoxydsalzes eine entsprechende Menge J aus dem KJ in Freiheit gesetzt:

$$5Fe_2(SO_4)_3 + 10KJ = 10J + 10FeSO_4 + 5K_2SO_4.$$

10 FeJ_2 entsprechen daher 30 J, welche mit Natriumthiosulfatlsg. titriert werden. — Ausführung: Zu 5 g Jodeisensirup, welche mit ca. 10 g W. verd. u. mit 10 ccm verd. H_2SO_4 versetzt werden, läfst man so viel 1%ig. Kaliumpermanganatlsg. zulaufen (ca. 7—8 ccm), bis die beim Umschwenken an den Gefäfswandungen hochstrebende Fl. 2—3 Sekunden eine bleibende Violettfärbung zeigt. Nach 3-stündigem Stehen (öfters schütteln) versetzt man mit 1—2 g KJ und titriert, nach ein einstündigem Stehen im Dunkeln, das freigewordene Jod mit $^1/_{10}$n. Natriumthiosulfatlsg. (1 ccm = 0,20666% FeJ_2). (Arch. der Pharm. **238**. 159—60. 20/3.) v. Soden.

H. R. Procter und **A. Turnbull**, *Notiz über den Gebrauch von Kupfersulfat beim Kjeldahl-Prozefs.* In Kjeldahl's Laboratorium wird, zur Umgehung der Behandlung mit Schwefelwasserstoff, als Sauerstoffüberträger nicht Quecksilbersulfat, sondern Kupferoxyd benutzt. Vff. verwenden trockenes *Kupfersulfat* u. führen das Erhitzen wie die Dest. in dem gleichen Gefäfs aus, bringen also kaum etwas Neues. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 130—31. 28/2. [29/1.] Yorkshire.) Ruff.

F. Utz, *Nachweis von Salpetersäure im Wasser und in der Milch.* Vf. hat die von Cimmino (Z. anal. Ch. **38**. 429; C. **99**. II. 791) zur Steigerung der Empfindlichkeit der HNO_3-Rk. bei Wasserunterss. modifizierte Diphenylaminprobe nachgeprüft und gefunden, dafs dieselbe die empfindlichste aller Rkk. auf HNO_3 ist. Es empfiehlt sich jedoch, die Fll. nicht zu mischen, sondern die mit dem Diphenylaminreagens gemischte HNO_3-haltige Fl. mit der konz. H_2SO_4 zu unterschichten, wodurch an der Berührungsfläche beider Fll. ein je nach dem Gehalt an HNO_3 mehr oder weniger stark blauer Ring entsteht. Auch bei Unterss. von Milch auf Wasserzusatz nach Soltzien (Z. öffent. Ch. **3**. 63; C. **97**. I. 619) leistet die Cimmino'sche Probe gute Dienste in Verb. mit der Prüfung des Milchserums auf sein D. und gestattet den Nachweis von 10% W. in der Milch. Zu berücksichtigen ist hierbei, dafs in einer mit HNO_3-haltigem W. versetzten Milch nach längerem Stehen die HNO_3 nicht mehr nachweisbar ist, was vielleicht auf Einw. von Milchsäurebakterien beruht. — Das Serum einer guten Milch vom D. 1,0322 hatte, mit 10% Wasser vermischt, ein D^{15}. 1,026, mit 25% 1,0222, mit 50% 1,0185, mit 100% 1,0135. (Pharm. Ztg. **45**. 229—30. 24/3.) v. Soden.

E. Rupp, *Jodometrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd, Alkalipercarbonaten und Persulfaten.* Wasserstoffsuperoxyd setzt sich mit angesäuerter Jodkaliumlösung fast momentan nach folgender Gleichung um:

$$H_2O_2 + 2KJ + H_2SO_4 = 2J + K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Behufs Titration wird 1 ccm H_2O_2-Lsg. mit 20 ccm W. und 5 ccm verd. H_2SO_4 gemischt u. in dieser Fl. 1 g KJ gel. Nach $^1/_2$-stünd. Stehen titriert man das ausgeschiedene J mit $^1/_{10}$n. Natriumthiosulfatlsg. bis zur Entfärbung. — Die überkohlensauren Alkalien, welche mit H_2SO_4 in schwefelsaures Salz, CO_2 und H_2O_2

zerfallen, werden analog bestimmt. — Dasselbe gilt von den Alkalipersulfaten, bei denen jedoch die Einwirkungsdauer auf 2 Stdn. erhöht werden mufs (Gleichung: $M_2S_2O_8 + 2KJ + 2H_2SO_4 = 2J + 2MHSO_4 + 2KHSO_4$). Die Resultate sind genau. Das Verf. von MONDOLFO (Chem.-Ztg. **23**. 699; C. **99**. II. 630), nach welchem die Persulfate in ähnlicher Weise bestimmt werden, gab etwas weniger genaue Resultate. (Arch. der Pharm. **238**. 156—58. 20/3. [15/2.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) V. SODEN.

R. Chavastelon, *Über die Trennung der seltenen Erden*. Befriedigende Resultate können erhalten werden, wenn man bei der Trennung der seltenen Erden eine dem URBAIN'schen Verf. (S. 516) entgegengesetzte Methode einschlägt: das Thorium wird allein oder mit Cer zusammen in Lsg. gehalten u. die übrigen seltenen Erden in unl. Verbb. übergeführt.

Erstes Verfahren: Schüttelt man eine neutrale Lsg. der seltenen Erden mit einer gesättigten k. oder w. neutralen Natriumsulfitlsg., so geht das Thorium in Lsg. und Cer, La und Di werden als Sulfide gefällt. Das aus der Lsg. gewonnene Thoroxyd enthält nur noch sehr geringe Mengen der übrigen Erden, die Fällung mit H_2O_2 ist dann sehr leicht ausführbar. Die ausgefällten Sulfide werden in HCl gel., aus der Lsg. das mitgerissene Th durch H_2O_2 u. aus dem Filtrat die übrigen Oxyde durch NH_3 gefällt. Behandelt man die Oxyde mit überschüssigem Alkalicarbonat, so geht beim Einleiten von CO_2 das Cerperoxyd allein in Lsg. unter B. einer braunen Fl. Sind die ungel. Oxyde noch gefärbt, so werden sie der Behandlung noch einmal unterworfen, bis sie weifs oder hellrosa gefärbt sind. Wenn die Peroxydation des Ceroxyds nicht vollständig gewesen ist, befindet sich noch Cercarbonat bei den ungel. Oxyden. Eine Prüfung mit H_2O_2 giebt darüber Aufschlufs. Entsteht eine braune Färbung, so mufs noch H_2O_2 zugesetzt und der gewaschene Nd. nochmals mit Alkalidicarbonat behandelt werden. Endlich wird das Gemenge des Lanthannatriumdoppelcarbonats mit dem Cernatriumdoppelcarbonat durch Filtration isoliert. Eine Spur Cer in einem Lanthan- oder Didymsalz kann auf diesem Wege abgetrennt werden. — Das gesamte Cer in der braunen Lsg. wird bei Zusatz von KOH oder NaOH als brauner Nd., bei Zusatz von H_2O_2 als orangebrauner Nd. gefällt. Der braune, flockige Nd. wird gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr mit $BaCl_2$ und $AgNO_3$ reagiert. Der Nd. ist l. in SS. unter B. von CO_2, mit HCl entsteht Cl. Dieser Nd. ist also ein bisher unbekanntes *Cericarbonat*. Über dieses wird der Vf. später näheres mitteilen.

Zweites Verfahren. Wird das durch Zusatz von NH_3 oder H_2O_2 zur Salzlsg. entstehende Gemisch der Oxyde mit Alkalidicarbonat behandelt, so gehen Thor- und Cerioxyd allein in Lsg. Durch Zusatz von KOH oder NaOH werden sie wieder gefällt, mit SO_2 behandelt, in HCl gel. und aus der salzsauren Lsg. das Thor durch Behandeln mit H_2O_2 gefällt. Man kann auch in der braunen Lsg. des ersten Verf., welche nur Thor und Cer enthält, Na_2CO_3 in solcher Menge auflösen, dafs die durch Einw. von SO_2 entstehende Lsg. der Sulfite konz. genug ist, um das Thor in Lsg. zu halten. Man mufs aber bei der Einw. des SO_2 ständig umrühren u. die B. des Disulfits vermeiden. Denn Cersulfit ist l. in Alkalidisulfit. Thorsulfit wird dagegen in der Kälte ausgefällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 781—82. [19/3.*].) HESSE.

Martin Lehmann, *Bestimmung des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen auf mafsanalytischem Wege*. Statt das Sublimat, wie üblich, durch Fällen mit H_2S, Lösen des Nd. in $^1/_{10}$ n. Jodlsg. u. Titration mit Thiosulfat zu bestimmen, benutzt Vf. die Fällbarkeit von Merkuriverbb. durch einen Überschufs von Lauge. Hierbei mufs jedoch die Hg-Lsg. in die überschüssige Lauge eingetragen werden, nicht umgekehrt. 20 g des Untersuchungsmaterials werden in einer 500 ccm Glasstöpselflasche mit 200 g einer $^1/_2$ %ig. NaCl-Lsg. von 70—80° C. übergossen u. nach öfterem Um-

schütteln 24 Stunden bei 25—30° stehen gelassen. 100 g der Lsg. werden in einem ERLENMEYER-Kolben vorsichtig auf 10—15 ccm eingedampft, wobei eine Verflüchtigung von Sublimat nicht zu befürchten ist, da die Doppelverb. $HgCl_2 \cdot NaCl$ mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Die eingeengte Sublimatlsg. giebt man in 20 ccm $^1/_{100}$ n. Lauge ein, erwärmt gelinde u. titriert mit $^1/_{100}$ n. HCl u. Phenolphtaleïn als Indikator zurück. (Pharm. Ztg. **45**. 209—10. 17/3. Würzburg.) WOY.

G. Gaebler, *Über die Bestimmung des Wismuts im Bismutum subgallicum.* Vf. stellt durch Verss. fest, dafs die für die 4. Auflage des Arzneibuches vorgesehene Veraschungsmethode die besten Resultate giebt, während die Bestimmung des Wismuts nach DUYK (Referat Pharm. Ztg. **44**. 18) als Oxalat bis 1% Bi_2O_3 Differenz ergab. Nur mufs die Veraschung langsam und vorsichtig vorgenommen werden.

Das Wismutoxalat hat aus sd. Lsg. gefällt konstant die Zus. $4(BiC_2O_4OH) + H_2O$ mit 73,1% Bi_2O_3. Bei anderen Temperaturen dargestellt, enthält es weniger Bi, z. B. bei 50° gefällt 65—67% Bi_2O_3. (Pharm. Ztg. **45**. 208—9. 17/3. Lab. d. Firma Dr. SCHUSTER & KAEHLER, Danzig.) WOY.

H. Causse, *Über den Nachweis, die Bestimmung und die Veränderungen des Cystins in den verdorbenen Wässern.* Das zum Nachweis des Cystins verwendete Reagens (S. 732) wird in folgender Weise dargestellt: Eine Lsg. von 50 g p-amidobenzolsulfonsaurem Na in 1 l W. wird entfärbt, filtriert u. mit 1 l einer gesättigten Sublimatlsg. versetzt, der Nd. gewaschen und mit $^1/_2$ l einer gesättigten HCl-Lsg. übergossen, in welcher Lsg. sich der Nd. in 2 Tagen auflöst. Die so bereitete, bei Abschlufs organischer Substanzen monatelang haltbare Fl. wird mit einer Lsg. von 4 g Natriumnitrit in 1 l W. diazotiert. 100 ccm des zu untersuchenden W. werden mit 5 ccm der Chlormerkuratlsg., 2 ccm KNO_3-Lsg. und 15 Tropfen n. HCl versetzt, geschüttelt und im Dunkeln aufbewahrt. Bei Ggw. von Cystin entwickelt sich die orangegelbe Färbung, welche nach 6 Stdn. ihr Maximum erreicht hat. Nach Zusatz von 25 ccm einer gesättigten SO_2-Lsg. vergleicht man nach 2 Stdn. die Farbe der Lsg. zur *Bestimmung des Cystins* mit der Farbe, welche ein W. mit bestimmtem Cystingehalt bei der Einw. des Reagens zeigt.

In allen Brunnen der Häuser der betreffenden Stadtteile Lyons (vergl. l. c.), in welchen Typhusfieber aufgetreten war, wurde Cystin nachgewiesen, und zwar scheint der Gehalt an Cystin mit der Schwere der Erkrankung in Beziehung zu stehen. Der Gehalt des W. an Cystin wechselt mit der Jahreszeit. Im September und Oktober wird das Maximum erreicht, allmählich findet dann bis Februar und März eine Verminderung statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 785—88. [19/3.*].) HESSE.

H. G. Colman u. T. F. Smith, *Bestimmung des Naphtalins im Steinkohlengas.* Leitet man das zu untersuchende Gas durch $^1/_{20}$ n. wss. *Pikrinsäurelösung*, so bildet sich die Doppelverb. des *Naphtalins* mit Pikrinsäure, welche zusammen mit freiem Naphtalin ausfällt. Durch Behandlung der Lsg. und des Nd. nach KÜSTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1101; C. **94**. I. 1100) wird alles Naphtalin in das Pikrat übergeführt und dann abfiltriert. Durch Titration des Filtrats mit $^1/_{10}$ n. Barytw. oder Natronlauge läfst sich die gebundene Pikrinsäure bestimmen u. das Naphtalin berechnen. Die Resultate sind durchaus befriedigend.

Vff. beschreiben noch einen App. zur Regulierung des für ihre Verss. nötigen Gasdrucks, dessen Einzelheiten im Original nachzusehen sind. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 128—30. 28/2. [31/1.] Nottingham.) RUFF.

Julius Katz, *Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Santonins.* Vf. hat seiner Zeit die Santoninbestimmungsmethode von THÄTER (S. 233) für unbrauchbar erklärt. Die infolge dessen von THÄTER (l. c.) ausführlicher beschriebene und

nicht unwesentlich abgeänderte Methode wurde nun ebenfalls nachgeprüft und ergab auch ein negatives Resultat (Santoningehalt ca. $^1/_4$ zu niedrig). — Zum Extrahieren des Santonins aus Flores cinae ist ein zweistündiges Ausziehen mit Ä. im Soxhlet durchaus genügend. (Arch. der Pharm. **238**. 100—2. 20/3. [16/1.] Leipzig-Reudnitz.) v. Soden.

O. Linde, *Die mafsanalytische Bestimmung der Alkaloide.* (Forts. von Arch. der Pharm. **237**. 392; C. **99**. II. 686). *Alkalimetrisches Verfahren.* Dasselbe beruht bekanntlich auf der Eigenschaft der Alkaloide, als Basen mit SS. neutrale Salze zu bilden, wodurch eine titrimetrische Bestimmung derselben ermöglicht wird. Vf. beschreibt die vielfachen Verbesserungen, welche diese am meisten angewandte volumetrische Alkaloidbestimmung erfahren hat, und beschreibt in sehr eingehender Weise die mehr oder weniger grofse Brauchbarkeit der zahlreichen vorgeschlagenen Indikatoren. Um eine möglichst grofse Genauigkeit beim Titrieren zu erzielen, ist erforderlich, dafs nur so viel Indikator als eben nötig angewendet wird, dafs man möglichst wenig Fl. zum Lösen der zu titrierenden Substanzen nimmt und bei gewöhnlicher Temperatur titriert. Als zweckmäfsigste Art der Anwendung der verschiedenen Indikatoren hat sich folgende ergeben: Jodeosin: in W. mit Ä. überschichtet, Fluorescein und Gallein; in A. oder in W. mit Ä. überschichtet, Luteol: in W. oder A. (Ä. u. Chlf. vermeiden), Phenacetolin: in W. u. A., Lakmoïd: in A., weniger gut in W., Cochenille: in W. oder A., Fernambukholztinktur, Campecheholztinktur, Hämatoxylin, Brasilin, Azolitmin, Lackmustinktur: in W., Phenolphtaleïn und Rosolsäure: in W. (Ä. und Chlf. vermeiden), Kongorot: in W. (Ä. vermeiden), Methylorange: in W., Dimethylamidoazobenzol: in W. (Ä., Chlf., PAe. vermeiden), Tropäolin: in W., Curcumatinktur und Poirrierblau: unbrauchbar. — Die angeführte Reihenfolge entspricht dem Empfindlichkeitsgrade, welchen die betreffenden Indikatoren bei der bezeichneten Anwendungsart zeigen. (Forts. folgt.) (Arch. der Pharm. **238**. 102—35. 20/3. [15/11. 1899.] Braunschweig. pharm.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) v. Soden.

C. Kippenberger, *Die quantitative Bestimmung der Alkaloide mittels titrierter Jodlösung.* Vf. hat seine Untersuchungsmethode auch auf Coffeïn u. Akonitin ausgedehnt und bespricht die hierbei auftretenden Erscheinungen und Resultate. Die früher von Scholtz (Z. anal. Ch. **1899**. 280; C. **99**. II. 274) gemachten Einwände gegen sein Verf. unterzieht Vf. einer nochmaligen Besprechung u. erachtet dieselben durch die in dieser Abhandlung gegebenen Thatsachen für widerlegt. Zu den besten analytischen Methoden kann allerdings diese titrimetrische Bestimmung der Alkaloide in Form ihrer Jodverbb. nicht gerechnet werden. (Arch. der Pharm. **238**. 135—48. 20/3. [1/1.].) v. Soden.

Ph. Chapelle, *Eine neue Methode zur Bestimmung reduzierender Zucker unter Anwendung einer Zentrifuge.* (Forts. von S. 694.) Bei Anwendung seiner Methode klärt Vf. die zu fällenden Fll., wie Milch, Magensaft, Wein, Harn dadurch, dafs er eine genügende Menge Bleiessig und unmittelbar darauf ohne Filtration eine entsprechende Menge Natriumsulfat zugiebt, zu einem bestimmten Vol. auffüllt, schüttelt und filtriert. (Ann. Chim. anal. appl. **5** 86—88. 15/3.) Woy.

Alfred Smetham und **F. Robertson Dodd**, *Einige Eigenschaften der Harze mit besonderer Rücksicht auf die Analyse der Fettsubstanzen der Seifen.* Während die Jodzahl der Fettsäuren durch eine Änderung der Versuchsbedingungen und vor allem der Reaktionsdauer nur wenig geändert wird, ist dies bei der Jodzahl der Harze in hohem Mafse der Fall, indem sie mit der Zeit immer höher wird; dabei erweist sich Wij's Reagens infolge seiner rascheren Wirkung als geeigneter, denn die Hübl'sche Lsg., trotzdem es etwas höhere Zahlen giebt. Die durch eine der Technik möglichst nachgebildete Verseifung der Harze gewonnenen Harzsäuren

zeigen gegenüber den verwendeten Harzen eine etwas niedrigere, aber gleichfalls variierende Jodzahl, während die Verseifungs- u. Säurezahl nahezu dieselben bleiben.

Da dieselbe Abhängigkeit von der Reaktionsdauer auch den Gemengen von Harz- und Fettsäuren zukommt, so ist bei der Höhe der Jodzahl der Harzsäuren und der Unsicherheit der bisher geübten Bestimmungsweise ein Schlufs aus dieser auf die Zus. des untersuchten Gemenges nur von zweifelhaftem Wert. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 101—4. 28/2. [31/1.] Liverpool.) RUFF.

C. Kippenberger, *Bemerkungen zur quantitativen Ermittelung des Chloralhydrats und des Chloroforms in der gerichtlich-chemischen Analyse.* Die hauptsächlich angewandte Methode zur quantitativen Bestimmung des Chloralhydrats in der gerichtlich-chemischen Praxis beruht auf der Zers. des aus dem Untersuchungsobjekt isolierten $CCl_3CH(OH)_2$ mit titrierter Kalilauge (B. von $CHCl_3$ + $HCOOK$ + H_2O) und Titration des überschüssig angewandten KOH. Letzteres kann aber auch auf das in dieser Rk. entstehende Chlf. unter Umständen einwirken ($CHCl_3$ + 3KOH = 3KCl + $2H_2O$ + CO), wodurch falsche Resultate entstehen. Diese Fehlerquelle wird nach Vf.'s Verss. fast vollständig vermieden, wenn man die Titration bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Unterbrechung in wss. Lsg. vornimmt. Um eine vollkommene Zerlegung des Chloralhydrats zu bekommen, darf die Verdünnung der Reagenzien nicht weiter gehen, als bis zur $^1/_5$ Normalstärke des angewandten KOH. — Zur Ermittelung sehr geringer Mengen Chloralhydrat ist dieses Verfahren nicht geeignet; man benutzt dann besser andere Methoden, z. B. Einw. von FEHLING'scher Lsg. (Reduktion zu Cu_2O).

Die Isolierung des Chloralhydrats aus organischem Untersuchungsmaterial (z. B. Leichenteilen) wird in den meisten Fällen durch Dest. des mit W. breiförmig und alkalisch gemachten Materials bewirkt, wobei also das Chloralhydrat in Chlf. und Ameisensäure zers. wird. An Stelle des Alkalis verwendet man vielfach zur Zers. MgO, welches mit dem Untersuchungsobjekt vorher vermischt wird. — Vf. prüfte infolgedessen auch die Einw. von MgO auf das gebildete Chlf. und fand, dafs der Fehler zwar nicht so grofs wie bei KOH, aber immerhin berücksichtigungswert ist. (CaO an Stelle von MgO zu benutzen, ist wegen beträchtlicher Einw. auf Chlf. nicht zu empfehlen.) Zum Nachweis des gesamten vorhandenen Chloralhydrats genügt es daher nicht, das durch Dest. des Untersuchungsobjekts direkt gewonnene Chlf. zu bestimmen. Es mufs vielmehr auch dasjenige Chlf., welches infolge der Einw. von MgO weiter in KCl und CO zers. worden ist, in irgend einer Weise quantitativ ermittelt werden. Dieses läfst sich durch Bestimmung des bei dieser Zers. entstehenden CO bewerkstelligen, indem letzteres durch eine in einer Kugelröhre befindliche, vorher mit h. W. erwärmte Palladiumchlorürlsg. geleitet wird. Unter diesen Bedingungen oxydiert sich CO zu CO_2 unter Fällung einer entsprechenden Menge von metallischem Palladium, welche, abfiltriert, mit W., A., Ä. gewaschen, im Wasserstoffstrome erhitzt und gewogen, direkt in CO, bezw. $CCl_3CH(OH)_2$ umgerechnet werden kann (100 Pd = 26,42 CO = 156,02 $CCl_3CH(OH)_2$ = 112,6 $CHCl_3$). Die Resultate dieser Methode, für welche Vf. einen passenden App. konstruiert hat, sind befriedigend. Bromoform läfst sich in analoger Weise bestimmen. Aufserdem sind Verf. und App. geeignet zur Ermittelung von CO im Blute von mit diesem Gase vergifteten Individuen. (Arch. der Pharm. **238**. 81—100. 20/3. [1/1.] Berlin.) v. SODEN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Farbstoffe. **Badische Anilin- und Sodafabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des Naphtazarins.* Der nach dem Patent 106029 durch Sulfieren der nach dem Verfahren des Patentes 101371 (vgl. C. **99.** I. 1089) darstellbaren Leukoverbindung erhältliche, leicht lösliche blaue Farbstoff geht sehr leicht in eine Sulfosäure des Naphtazarins über, wenn man denselben mit Mineralsäuren in wss. Lsg. behandelt. Z. B. 10 kg Farbstoff des Patentes 106029 werden mit 500 l W. und 10 kg Salzsäure von 20° B. eine halbe Stunde gekocht. Die zuerst blaue Lösung wird fuchsinrot. Durch Versetzen der Lösung mit Chlorkalium fällt die Sulfosäure in kleinen Nadeln aus, die ausfiltriert und getrocknet werden. Der neue Farbstoff ist ein braunrotes Pulver, das sich in W. fuchsinrot, in NaOH blau, in H_2SO_4 violettrot auflöst. Diese Sulfosäure des Naphtazarins färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade in braunroten Nüancen an, welche durch Nachchromieren mit Natriumbichromat tief schwarz werden. Die Färbungen zeichnen sich durch grofse Echtheit aus. (Patentbl. **21.** 135. DRP. 106033. 17/9. 98.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines braunen, direkt färbenden Farbstoffes für Baumwolle. p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure* und *m-Tolylendiamin* vereinigen sich zu einem *Kondensationsprodukte* einer Nitrosulfosäure, welches in kaltem W. schwer, in h. W. mäfsig l. ist und sich in Alkalien mit braungelber Farbe löst. Die Lsg. dieses Kondensationsproduktes in konz. Schwefelsäure ist braun gefärbt; beim Erwärmen schlägt diese Färbung in schmutzigrot um. Erhitzt man dies Prod. mit Schwefel und Schwefelnatrium auf etwa 180°, so erhält man einen Farbstoff, der sich in W. mit brauner Farbe löst, die auf Zusatz von Schwefelnatrium etwas röter wird. Mineralsäuren erzeugen in der wss. Lsg. des Farbstoffes eine braune Fällung. Die Lsg. des Farbstoffes in konz. Schwefelsäure ist violettbraun gefärbt. Auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff eine tief dunkelbraune Färbung, die durch Nachbehandlung mit einer Mischung von Kupfersulfat und chromsaurem Kalium in Bronze übergeht. (Patentbl. **21.** 135. DRP. 107061. 26/5. 99.

Henri Raymond Vidal, Paris, *Verfahren zur Darstellung direkt färbender schwefelhaltiger Farbstoffe aus m-Amidooxyverbindungen der Benzolreihe, bezw. aus den entsprechenden Nitroverbindungen.* Werden m-Amidophenol und die m-Amidokresole:

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\,CH_3\\(2)\,OH\\(4)\,NH_2\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}(1)\,CH_3\\(4)\,OH\\(2)\,NH_2\end{cases}$$

m-Amido-o-kresol, m-Amido-p-kresol

oder die entsprechenden Nitroverbindungen nach der Reduktion mit Schwefelalkalien gemäfs dem für die p-Amidooxyverbb. durch Patent 85330 geschützten Verf. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 318 u. C. **96**. I. 1288) mit Schwefel auf ca. 260° erhitzt, so entstehen braune Baumwollfarbstoffe. Es werden z. B. in einem eisernen Gefäfse, welches in einem Ölbade steht, 22 kg m-Amidophenol und 6,4 kg Schwefel ungefähr 8 Stunden lang einer Temperatur von 260° ausgesetzt. Das erhaltene Prod. ist eine schwarze M., welche in W. und Alkalicarbonaten unl., in Ammoniak swl. ist, welches ferner in einer Ätznatronlsg. dunkelgrün, in Schwefelalkalien gelbgrün, in konz. Schwefelsäure blauschwarz l., in verd. SS. dagegen unl. ist. Dieser Farbstoff färbt Baumwolle dunkelbraun oder dunkelgraubraun im ätzalkalischen Bade, wobei zu bemerken ist, dafs unter Zuhilfenahme eines schwefelalkalischen, mit Kochsalz versetzten Bades noch bessere Resultate erzielt werden können. Die Farbstoffe aus den m-Amidokresolen zeigen ähnliche Eigenschaften. Während nach Patent 85330 die Verbindungen der Parareihe durchweg blaue oder blauschwarze bis schwärzlichgrüne Ausfärbungen liefern, haben die von der Metareihe abgeleiteten beschriebenen Farbstoffe ausschliefslich braune Farben gegeben. (Patentbl. **21.** 136. DRP. 107236. 22/8. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Überführung von Amidooxyanthrachinonsulfosäuren in Polyoxyanthrachinonsulfosäuren.* Statt der im Patent 104244 genannten SS. werden hier die nach dem Verf. des erloschenen Patentes 6526 darstellbaren wasserl. Farbstoffe durch Behandeln mit Oxydationsmitteln in Polyoxyanthrachinonsulfosäuren übergeführt. Für die praktische Darst. der Polyoxyanthrachinonsulfosäuren ist eine Trennung des rohen Dinitroanthrachinons in seine beiden Hauptbestandteile nicht notwendig; man benutzt vielmehr als Ausgangsmaterial das technische Dinitroanthrachinon und verwandelt es nach den Angaben des erloschenen Patentes 6526 in die Sulfosäuren. Die letzteren werden nach den in dem Patent 104244 gegebenen Beispielen weiter verarbeitet. So werden z. B. 10 kg der aus Dinitroanthrachinon erhaltenen Sulfosäure in ca. 200 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst und unter Kühlung oder eventuell bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 bis 5 kg Braunstein oxydiert. Die intensiv und reinblau gefärbte Schmelze wird in W. gegossen, aufgekocht, filtriert, ausgesalzen und die Hexaoxyanthrachinonsulfosäuren in üblicher Weise gereinigt. Der Farbstoff ist identisch mit den schon bekannten Hexaoxyanthrachinonsulfosäuren. (Patentbl. **21**. 161. DRP. 107238. 30/5. 99.; Zus.-Pat. zu 104244. 31/10. 97.; vgl. C. **99**. II. 923.)

Nahrungsmittel. **Schmalz-Raffinerie-Aktiengesellschaft vorm. Ernst Reye**, Hamburg, *Verfahren zur Entfärbung von Schmalz.* In das flüssige Schmalz von 75—80° führt man Chlorcalciumpulver ein, arbeitet das Gemisch stark durch und bringt es dann in eine Filterpresse, mittels welcher der Zusatzstoff zusammen mit den färbenden Eisensalzen aus dem Gemisch ausgeschieden wird. (Patentbl. **21**. 107. DRP. 105671. 29/3. 98.)

Gerson Jossel Epstein, Berlin, *Röstverfahren für Kakao.* Der ungeröstete, gemahlene Kakao wird in mechanisch zusammengepreſstem Zustande erhitzt in einem Gefäſs, das mit der äuſseren Luft in Verbindung steht. Durch die Pressung soll verhindert werden, daſs sich beim Erhitzen frei werdende flüchtige S. in den Poren des Produktes ansammelt. Die Verbindung des Gefäſses mit der Auſsenluft ermöglicht, die flüchtige S. nach auſsen abzuleiten, so daſs ein von flüchtiger S. freies Endprodukt entsteht. (Patentbl. **21**. 107. DRP. 106053. 12/3. 98.)

Sigmund Herczeg und **Johann Derekas**, Aszód, Ungarn, *Einrichtung zur Gewinnung kohlensäurehaltigen Wassers.* Das zu sättigende W. wird mittels einer Maschine, welche nach Art einer Dampfmaschine gebaut ist und durch Kohlensäure an Stelle von Dampf betrieben wird, in den Sättigungsbehälter gepumpt und in letzterem mittels der Kohlensäure, welche aus der Maschine nach vollzogener Arbeitsleistung austritt, gesättigt. (Patentbl. **21**. 107. DRP. 106056. 20/1. 99.)

Jacob Hilditch, Christiania, *Flasche zur Bereitung kohlensaurer Getränke.* (Patentbl. **21**. 107. DRP. 106238. 16/10. 98.)

New Era Carbonator Company, Boston, *Einrichtung zur selbstthätigen Zuführung der Flüssigkeit für Apparate zur Herstellung gashaltiger Flüssigkeiten, insbesondere für solche, bei welchen das Gas durch den eintretenden Flüssigkeitsstrahl angesaugt wird.* (Patentbl. **21**. 143. DRP. 106521. 9/1. 98.)

Otto Hildebrand, Dresden, *Milchvorwärmer für Milchschleudern.* (Patentbl. **21**. 141. DRP. 106689. 6/7. 98.)

Curt Foſs, Berlin, *Verfahren zum Entnehmen, Versenden und Aufspeichern natürlicher gashaltiger Mineralwässer.* Aus einer besonderen Menge des Mineralwassers, welche nicht verladen, versendet oder aufgespeichert wird, entnimmt man das darin enthaltene Gas, indem man es mittels einer Luftpumpe absaugt und in einen Gasometer führt. Das so gewonnene Quellgas wird alsdann mit dem abzufüllenden gashaltigen Mineralwasser während der Dauer der Verladung, des Transportes, der Ausladung und der Aufbewahrung unter Abschluſs der Luft in Berührung gebracht und gehalten. (Patentbl. **21**. 107. DRP. 106826. 7/10. 98.)

Curt Foſs, Berlin, *Verfahren zum Entnehmen natürlichen Mineralwassers von der Quelle.* Die mit dem natürlichen Mineralwasser zu füllenden Gefäſse enthalten auſser der Einfluſsöffnung eine Ausfluſsöffnung, welche so liegt, daſs das W. aus ihr erst dann austreten kann, wenn das Gefäſs gänzlich gefüllt ist, und sich keine Luft

mehr im Gefäfs befindet. Diese Gefäfse werden mit ihrer Einflufsöffnung an die Quellleitung angeschlossen, so dafs das W. sie zunächst anfüllt und sie dann auf kurze Zeit durchfliefst. (Patentbl. **21**. 107. DRP. 106954. 7/10. 98.)

Ole Ingebrecht Helliesen, Stavanger, Norwegen, *Apparat zum Aufreihen von Fischen auf Draht.* (Patentbl. **21**. 173. DRP. 106731. 2/12. 98.)

Richard Rückforth, Stettin, *Verfahren zur Gewinnung des Zellsaftes der Hefe.* Das Verf. besteht darin, dafs man gewaschene und gereinigte Hefe gefrieren läfst und dann die zerkleinerte M. einer plötzlichen Erwärmung aussetzt, wobei die Hefezellwände platzen. (Patentbl. **21**. 174. DRP. 107249. 22/1. 99.)

Hermann de Pury, Neuenburg, Schweiz, *Vorrichtung zum Verschliefsen von Sterilisiergefäfsen.* (Patentbl. **21**. 174. DRP. 107250. 12/2. 99.)

Gärungsgewerbe. **J. ten Doornkaat-Koolman**, Westgaste b. Norden, *Vorrichtung zum Weichen und Lüften von Getreidekorn.* (Patentbl. **21**. 129. DRP. 105628. 23/10. 98.)

Henry Rauch, New-York, *Vorrichtung zur Verhütung des unzeitigen Abhebens des Fasses von Pichapparaten.* (Patentbl. **21**. 153. DRP. 105497. 23/2. 98.)

Conrad Schwager, Charlottenburg, *Malztrommel, an welcher die Luft an beiden Enden gleichzeitig zugeführt und abgezogen wird.* (Patentbl. **21**. 115. DRP. 105627. 9/8. 98.)

Carl Pieper, Berlin, *Pneumatische Malztrommel ohne Aufsenrohre.* (Patentbl. **21**. 129. DRP. 105888. 20/2. 98.)

Franz Pampe, Halle a. S., *Einrichtung an Membranregulatoren für Destillations- und Rektifikationsapparate.* (Patentbl. **21**. 115. DRP. 106016. 25/11. 96.)

J. ten Doornkaat-Koolman, Westgaste b. Norden, *Verfahren zum Entpichen von Fässern.* Die zum Entpichen notwendige heifse Luft wird mit den Feuergasen zunächst zwecks Erhitzens des Pechkesselinhaltes durch Heizkanäle des Pechkessels geleitet, bevor sie in die zu entpichenden Fässer eintritt. Hierdurch werden die Feuergase und die heifse Luft so weit abgekühlt, dafs eine Gefahr des Verbrennens des Fasses und des Pechüberzuges, sowie Fafsexplosionen durch grofse Dampfentwickelung nicht mehr zu befürchten sind. (Patentbl. **21**. 100. DRP. 106017. 25/10. 98.)

Gustav Vogel, Nienstedten, *Drehbar in den Zu- und Ableitungsrohren des Kühlmittels angeordnete Gärbottichkühlschlange.* Die Schlange wird beim Einführen, bezw. beim Herausnehmen aus dem Gärbottich vertikal gestellt, damit sie die bei der Gärung sich bildende Decke so wenig als möglich zerstört, in dem Bottich aber in die horizontale Lage gebracht. (Patentbl. **21**. 100. DRP. 106018. 1/1. 99.)

Paul Kropf, Chicago, *Gärverfahren für Bier zur Beschleunigung der Klärung und Aromatisierung desselben unter Vermeidung einer Nachgärung.* Die in üblicher Weise hergestellte, bezw. gekochte Bierwürze überläfst man nach deren Abkühlung unter Zusatz von Hefe wie bisher der ersten oder Hauptgärung und prefst dann durch die Würze vor Beendigung der Hauptgärung, d. h. in der letzten Periode derselben, in geeigneter Weise einen Strom ozonisierter Luft während einer Zeitdauer von 4 bis 6 Stunden hindurch. Hierauf wird das Bier, eventuell nach Filtration, carbonisiert. Durch die ozonisierte Luft werden unter Unterdrückung der Gärung die Vorgänge der Eiweifs- und Hopfenharzabscheidung und der Bildung der im Biere nötigen aromatischen Substanzen in erheblich kürzerer Zeit, als dies bisher möglich war, vollendet. (Patentbl. **21**. 100. DRP. 106487. 25/10. 98.)

Philipp Finitzer, Bátorkesz, Ungarn, *Behälter zum Weichen und Waschen von Getreide.* (Patentbl. **21**. 115. DRP. 106489. 19/4. 99.)

Zucker. **A. W. Mackensen**, Braunschweig, *Verstellbarer Prefskonus für Schnitzelpressen.* (Patentbl. **21**. 128. DRP. 106970. 2/12. 98.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Julien Flatau** und **Henry Labbé**, Paris, *Verfahren zur Trennung von Geraniol und Citronellol.* Gemäfs Patent

101 549 werden die beiden AA. in Form ihrer sauren Phtalsäureester unter Anwendung von Lg. getrennt. Das Verf. wird nun dahin abgeändert, daſs man die Ligroinlösung des Gemisches der sauren Phtalsäureesters des Geraniols und Citronellols auf etwa — 5° abkühlt, bis sich der Phtalsäureester des Geraniols in Form von Krystallen abzuscheiden beginnt, und daſs man die weitere Krystallisation, bezw. neue Krystallisationen durch Einwerfen eines Krystalls des reinen Geraniolesters unterstützt. Statt der Ligroinlösung kann auch das ölige Gemisch der Ester mit einem Krystall des reinen Geraniolesters versetzt werden. (Patentbl. **21.** 155. DRP. 106494. 28/12. 97.; Zus.-Pat. zu 101549. 12/12. 97.; vgl. C. **99.** I. 1094.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Äthylaldehyddisulfosäure.* Die Bildung von Methionsäure beim Einleiten von Acetylen in rauchende Schwefelsäure ist schon bekannt (vgl. RICHTER-ANSCHÜTZ, Lehrbuch, I. Bd., 1897, S. 216, u. MUTHMANN, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **31.** 1880, dgl. BERTHELOT, LIEBIG's Ann. **154.** 132). Wird das Reaktionsprod. unter Vermeidung von Temperaturerhöhung in W. eingetragen und bei der Aufarbeitung alkalische Rk. vermieden, so erhält man ein Zwischenprod., welches sich als die bisher in freiem Zustande noch unbekannte, in Form ihres Barium- und Kaliumsalzes bereits von RATHKE (LIEBIG's Ann. **161.** 158 u. ff.) auf anderem Wege dargestellte Äthylaldehyddisulfosäure $\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\!>\!C\cdot CH\!<\!\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}$ herausgestellt hat. Die Äthylaldehyddisulfosäure soll zu medizinischen Zwecken, sowie zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. **21.** 100. DRP. 106501. 10/8. 98.)

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von Glykokollderivaten aromatischer Amido- und Amidooxycarbonsäuren.* Aus den Amido- und Amidooxycarbonsäureestern können Glykokollderivate der allgemeinen Formel $R\!<\!\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NX_2\\CO\cdot O\cdot R^1\end{matrix}$ (wo R ein aromatisches Radikal, R^1 ein Alkyl bedeutet) dargestellt werden, die ebenso wie die Ausgangsprodd. geeignet sind, Anästhesie zu erzeugen. Sie haben aber noch den Vorzug, infolge ihrer stark basischen Natur, in W. mit neutraler Rk. l. Salze zu bilden, und infolge dessen für subkutane Injektion vorzüglich geeignet zu sein. Zur Darst. der Glykokollderivate läſst man auf die Amido- oder Amidooxycarbonsäureester Chloracetylchlorid und auf die so gebildeten Chloracetylderivate Ammoniak oder Amine einwirken. Auf analoge Weise hat man schon als Antipyretica verwendete Glykokollderivate, wie das Phenokoll, dargestellt (vgl. Patentschrift 59121, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21.** R. 236 u. C. **92.** I. 550). Die Patentschrift beschreibt die folgenden Chloracetylderivate der Amido- (bezw. Amidooxy-) carbonsäureester und die daraus dargestellten Glykokollderivate: Zu einer Lsg. von 12 Teilen Anthranilsäuremethylester in 100 Teilen Benzol giebt man 10 Teile Chloracetylchlorid und erhitzt so lange auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwickelung aufhört, was nach circa 2 Stunden der Fall ist. Dann destilliert man etwa $^2/_3$ des Benzols ab und läſst erkalten, wobei sich der *Chloracetylanthranilsäuremethylester* ausscheidet, der aus absol. A. in feinen weiſsen Nadeln krystallisiert vom F. 92°. — Zur Darst. des *Chloracetyl-p-amidosalicylsäuremethylesters* werden 34 Teile p-Amidosalicylsäuremethylester in 220 Teilen Bzl. gel. und mit 24 Teilen Chloracetylchlorid erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Schon während der Rk. und vollständig beim Erkalten scheidet sich der Chloracetyl-p-amidosalicylsäuremethylester als schwach violett gefärbte Krystallmasse ab, die man absaugt und mit Bzl. auswäscht. Die Verbindung krystallisiert aus absol. A. in feinen flachen Prismen, F. 158°. In entsprechender Weise erhält man auch die nachbenannten Chloracetylderivate:

Chloracetyl-m-amidobenzoësäuremethylester, Nadeln, F. 96°,
Chloracetyl-p-amidobenzoësäuremethylester, Nadeln, F. 139°,
Chloracetyl-p-amidobenzoësäureäthylester, Nadeln, F. 116°,
Chloracetyl-o-amidosalicylsäuremethylester, Nadeln, F. 106°,
Chloracetyl-p-amidosalicylsäuremethylester, Nadeln, F. 158°,
Chloracetyl-p-amidosalicylsäureäthylester, Nadeln, F. 132°,
Chloracetyl-p-amido-m-oxybenzoësäuremethylester, Nadeln, F. 189°,
Chloracetyl-m-amido-p-oxybenzoësäuremethylester, Nadeln, F. 193°,

Chloracetyl-p-amidoximtsäuremethylester, Blättchen, F. 155—156°,
Chloracetyl-m-amidoximtsäuremethylester, Nadeln, F. 120°.

Die Darst. der Glykokollderivate aus diesen Chloracetylderivaten erläutern die folgenden Beispiele.

1. Zu 4,1 Teilen einer mit A. verd. 33⅓ proz. wss. Methylaminlösung giebt man unter Umschütteln eine alkoh. Lsg. von 5 Teilen Chloracetylanthranilsäuremethylester und erwärmt unter Rückflufs oder besser im Druckgefäfs etwa 2 Stunden lang im Wasserbad, dann destilliert man den A. ab, säuert den Rückstand mit verd. wss. Salzsäure an, filtriert eventuell von ungel. Substanz ab, sättigt das Filtrat mit kohlensaurem Kali und extrahiert mit Ä. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt der *Methylglykokollanthranilsäuremethylester* als basisches Öl, welches mit alkoh. Salzsäure ein salzsaures Salz bildet, das aus A. und Ä. in feinen Kryställchen erhalten wird, die bei 202° unter Zers. schm. und mit salpetriger S. eine Nitrosoverb. liefern. — 2. Man fügt zu 6 Teilen einer mit A. versetzten 33⅓ proz. wss. Äthylaminlsg. unter Umschütteln eine alkoh. Lsg. von 5 g Chloracetyl-p-amidobenzoësäuremethylester und verfährt wie bei 1. Das hierbei gewonnene salzsaure Salz des *Äthylglykokoll-p-amidobenzoësäuremethylesters* krystallisiert aus W. in weifsen Krystallen, F. 225°, und giebt mit salpetriger S. eine Nitrosoverb. Der freie Ester krystallisiert aus Sprit in Nadeln vom F. 105—106°. — 3. Man trägt 6 Teile Chloracetyl-m-amido-p-oxybenzoësäuremethylester unter Eiskühlung in ca. 5 Teilen Diäthylamin ein, rührt um und digeriert nach etwa 24 Stunden mit W., säuert mit Salzsäure an, filtriert vom Ungelösten ab und macht das Filtrat mit Soda alkal., wobei sich in guter Ausbeute der *Diäthylglykokoll-m-amido-p-oxybenzoësäuremethylester* abscheidet, der aus Sprit in Blättchen vom F. 175° krystallisiert. Das salzsaure Salz scheidet sich aus Aceton in weifsen Krystallen ab, seine wss. Lsg. giebt mit Eisenchlorid eine schwache rotviolette Farbenreaktion. — 4. 45 Teile Chloracetyl-p-amidosalicylsäuremethylester und 28 Teile Diäthylamin werden in 100 Teilen A. 2 Stunden unter Rückflufs gekocht. Hierauf verdunstet man den A., versetzt den Rückstand mit verd. Sodalsg., extrahiert mit Ä. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt der *Diäthylglykokoll-p-amidosalicylsäuremethylester* als Öl; sein salzsaures Salz krystallisiert aus absol. A. in Prismen, F. 185°, und giebt in wss. Lsg. mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaktion. — 5. 5 g Chloracetyl-p-amidobenzoësäuremethylester werden mit 50 ccm konz. methylalkoh. NH_3 24 Stunden in der Druckflasche auf 60—70° erwärmt, wobei alles bis auf einen kleinen Rückstand in Lsg. geht, der nach dem Erkalten abfiltriert wird. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingedunstet, es hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der bis auf einen kleinen Rest bei der Behandlung mit stark verd. Salzsäure in Lsg. geht. Mit Soda fällt aus der sauren Lsg. die Hauptmasse des *Glykokoll-p-amidobenzoësäuremethylesters* aus; vollständig scheidet er sich erst beim Aussalzen mit Pottasche ab. Der Ester krystallisiert aus mit wenig Methylalkohol versetztem W. in kleinen Nadeln vom F. 91°.

Weitere Beispiele von analog zu erhaltenden Verb. sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

HCl-Äthylglykokollanthranilsäuremethylester: weifse Krystalle, F. 191°; freie Base Öl.
HBr-Dimethylglykokollanthranilsäuremethylester: weifse Krystalle, F. 195°; freie Base Öl.
HBr-Diäthylglykokollanthranilsäuremethylester: Nädelchen, F. 120°; freie Base Öl.
HCl-Äthylglykokoll-m-amidobenzoësäuremethylester: weifse Krystalle, F. 200°; freie Base F. 59—60°.
HCl-Diäthylglykokoll-m-amidobenzoësäuremethylester: weifse Krystalle, F. 180°; freie Base Öl.
HCl-Methylglykokoll-p-amidobenzoësäuremethylester: weifse Krystalle, F. 213°; freie Base F. 96—98°.
HBr-Diäthylglykokoll-p-amidobenzoësäuremethylester: körnige Krystalle, F. 172°; freie Base F. 60°.

HJ-Dimethylglykokoll-p-amidobenzoësäureäthylester: Blättchen, F. 85°; freie Base Öl.

HCl-Diäthylglykokoll-o-amidosalicylsäuremethylester: Nadeln, F. 80—82°; freie Base F. 40—42°.

HCl-Äthylglykokoll-p-amidosalicylsäuremethylester: weifse Krystalle, F. 230°: freie Base F. 60°.

HCl-Dimethylglykokoll-p-amidosalicylsäuremethylester: Nadeln, F. 237°; freie Base F. 59—60°.

HCl-Diäthylglykokoll-p-amidosalicylsäureäthylester: weifse Krystalle, F. 198,5°; freie Base Öl.

HCl-Diäthylglykokoll-p-amido-m-oxybenzoësäuremethylester: Nädelchen, F. 99°; freie Base F. 158°.

HCl-Diäthylglykokoll-p-amidozimmtsäuremethylester: Nädelchen, F. 198—199°; freie Base zähes Öl.

HCl-Diäthylglykokoll-m-amidozimmtsäuremethylester: Nädelchen, F. 165°; freie Base dickes Öl.

(Patentbl. **21**. 155. DRP. 106502. 16/8. 98.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der Zimtsäureester von halogensubstituierten m-Kresolen.* Gegenüber dem Cinnamyl-m-kresol, das ohne Beimischung nicht zur Behandlung tiefer, der Infektion zugänglicher Wunden geeignet ist und nur mit Jodoform oder Jodol gemischt verwendet werden kann, zeichnen sich die Zimtsäureester der Chlor- und Jodderrivate des m-Kresols durch erhöhte antiseptische Wirkung aus. Sie werden dargestellt, indem man bei dem durch Patent 99567 geschützten Verf. das m-Kresol durch seine Halogensubstitutionsprodd. ersetzt. *Cinnamyltrijod-m-kresol* schm. bei 135—136°, *Cinnamyl-p-chlor-m-kresol* bei 93—94°; ersteres ist ll. in Aceton, Chlf. und Bzl., schwer in A., Eg. und Lg., letzteres ist sll. in Ä. und Bzl., leicht in Aceton, schwerer in A. u. Methylalkohol; aus letzteren krystallisiert er in Drusen, die aus flachen Prismen bestehen. (Patentbl. **21**. 130. DRP. 106506. 3/11. 98.; II. Zus.-Pat. zu 99567. 13/12. 96.; vgl. I. Zus.-Pat. 105242.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd.* In Patent 104360 wurde die Darst. von o-Nitrobenzaldehyd aus dem durch Chlorieren des o-Nitrotoluols direkt erhaltenen Prod. beschrieben. Die nach dem Verf. des Patents 104360 erhaltenen Ester des o-Nitrobenzylalkohols, bezw. der durch Verseifung der Ester erhaltene o-Nitrobenzylalkohol können auch noch anders als im Patent 104360 angegeben aufgearbeitet werden, nämlich 1. indem man sie dem Reaktionsprod. durch Behandeln mit starker Schwefelsäure entzieht und die so erhaltene Schwefelsäurelsg. oxydiert, oder 2. indem man, ohne vom unveränderten Nitrotoluol zu trennen, direkt oxydiert und erst den entstandenen o-Nitobenzaldehyd durch Dest., Krystallisation oder durch Extraktion mit Bisulfit isoliert, bezw. von Nitrotoluol trennt. (Patentbl. **21**. 156. DRP. 106712. 17/2. 98.; Zus.-Pat. zu 104360. 19/9. 97.; vgl. C. **99**. II. 950.)

Aktiengesellschaft für Treber-Trocknung, Kassel, *Verfahren zur Reinigung von rohem Holzessig.* Der rohe Holzessig wird vor der Dest. dadurch von den harzigen Bestandteilen befreit, dafs man ihn (1 bis 2 Stunden) im Autoclaven bei einem Druck bis zu 5 Atmosphären erhitzt und nach dem Erkalten von den Ausscheidungen abfiltriert. (Patentbl. **21**. 155. DRP. 107094. 16/7. 98.)

Aktiengesellschaft für Treber-Trocknung, Kassel, *Verfahren zur Reinigung des rohen Holzessigs.* Zur Reinigung des rohen Holzessigs werden seine Dämpfe durch auf etwa 100° erhitzte verdünnte Schwefelsäure geleitet, wodurch die Verunreinigungen (Ketone, Aldehyde, Ester, Harze, Phenole) als Harze abgeschieden

oder zerstört werden. Von der in der Patentschrift 61754 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. R. 485 u. C. **92**. II. 144) angegebenen Verwendung von Schwefelsäure zur Darst. hochprozentiger Essigsäure unterscheidet sich das Verf. durch die Anwendung von verd. Schwefelsäure. (Patentbl. **21**. 155. DRP. 107227. 16/7. 98.)

Valentiner & Schwarz, Leipzig-Plagwitz, *Verfahren zur Darstellung luftfreien Fluoroforms.* Das gemäfs Patent 105916 (vergl. Seite 525) aus festem Fluorsilber und Jodoform dargestellte Fluoroform ist zwar frei von organischen Verunreinigungen, enthält aber noch beigemischte Luft, von der es nur durch Verflüssigung getrennt werden kann. Dieser Übelstand wird nun dadurch vermieden, dafs man das Jodoform mit wss. Fluorsilberlsg. unter W. als Sperrflüssigkeit umsetzt. Die Entw. ist von Anfang bis zu Ende eine gleichmäfsig ruhige und kann durch Vermischen des Jodoforms mit Sand zur besseren Durchdringung für die wss. Fluorsilberlsg. beliebig geregelt werden. Das hauptsächlich als Sperrflüssigkeit funktionierende W. im Entwickelungsgefäfs wirkt gleichzeitig als Kühlwasser für das Reaktionsgemisch, so dafs dieses Darstellungsverf. in noch sicherer Weise wie das in der Patentschrift 105916 beschriebene jede Überhitzung und damit auch alle verunreinigenden Zersetzungsprodd. ausschliefst. (Patentbl. **21**. 130. DRP. 106513. 26/2. 99.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o- und p-Nitrobenzaldoxim und deren Homologen.* Das unter dem Einflufs alkalischer Kondensationsmittel leicht reagierende Nitrotoluol wird zur Darstellung von o- und p-Nitrobenzaldoxim benutzt, indem man Salpetrigsäureester auf o-, bezw. p-Nitrotoluol gemäfs folgender Gleichung einwirken läfst:

$$C_6H_4<^{CH_3}_{NO_2} + R\cdot O\cdot N:O + R\cdot ONa = C_6H_4<^{CH:N\cdot ONa}_{NO_2} + 2\,ROH.$$

Als Kondensationsmittel findet Natriumalkoholat Anwendung. Es kann sowohl in alkoholfreier Form, als in alkoh. Lsg. angewendet werden. Wie vielfach, so läfst sich auch hier das Alkoholat durch metallisches Natrium und A. ersetzen; es ist dann allerdings nicht zu vermeiden, dafs ein Teil des Nitrokörpers durch den dabei entstehenden Wasserstoff in Reduktionsprodukte übergeführt wird. Das Verf. erläutert folgendes *Beispiel:* In 120 Teile absolutem A. werden 10 Teile Natrium in der Wärme gelöst. Nach dem Abkühlen verrührt man mit der durch ausgeschiedenes Natriumalkoholat teilweise erstarrten Masse 57 Teile o-Nitrotoluol und 50 Teile Amylnitrit. Unter Erwärmung wird die anfangs braunrote Masse bald intensiv gelb. Da höhere Temperatur zwar den Verlauf der Rk. beschleunigt, aber zur B. von Nebenprodukten führt, wird zweckmäfsig gekühlt. Nach 24stündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt in W. gegossen, das ausgeschiedene Nitrotoluol von der wss. Fl. getrennt und aus letzterer durch Ansäuern oder Einleiten von Kohlendioxyd das o-Nitrobenzaldoxim ausgeschieden. Aus Bzl. umkrystallisiert besitzt es den F. 97°. Wird in diesem Beispiel das o-Nitrotoluol durch p-Nitrotoluol ersetzt, so erhält man das bekannte Oxim des p-Nitrobenzaldehyds vom F. 128°. Nitro-p-xylol auf dieselbe Weise behandelt, liefert das *Oxim des o-Nitro-p-toluylaldehyds*, das *o-Nitro-p-toluylaldoxim*, welches aus Bzl. u. Lg. in feinen Nädelchen vom F. 128° krystallisiert. Von Reissert (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1036) konnten diese Verbb. nicht erhalten werden. Die Oxime der Nitroaldehyde können nach bekannten Methoden in die Aldehyde übergeführt werden. (Patentbl. **21**. 131. DRP. 107095. 2/9. 98.)

Otto Helmers, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung geruch- und geschmackloser Präparate aus den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe gewonnenen Substanzen.* Während Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur auf die sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden Substanzen, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle oder ähnliche Kohlenwasserstoffe dargestellt werden, nicht einwirkt, entsteht beim Erhitzen der wss. Lsg. der Sulfosäuren oder der angesäuerten Lsg. der Salze mit Formaldehyd auf 100° allmählich ein breiiger Nd. Die auf die eine oder andere Weise durch Einwirkung von Formaldehyd erhaltenen neuen Substanzen stellen zunächst breiige Massen dar, die jedoch beim Auswaschen mit W. bald fester werden und bei 100°, ohne zu schmelzen, getrocknet werden können. Sie bilden dann ein dunkles, geruch- und

geschmackloses Pulver, das in W. und in SS. unlöslich ist und auch von Alkalien nur langsam zersetzt wird. Durch dieses Verhalten gegen Alkalien unterscheiden sie sich nicht nur wesentlich von den Ausgangsprodukten, die sich bekanntlich schon in W. vollständig l., sondern auch von den Eiweifs- (Patent 100707; C. **99**. I. 766) u. Leimverbb. des Ichthyols etc., die zwar auch in W. und in SS. unlöslich sind, sich aber unter Spaltung in ihre Komponenten leicht in Alkalien lösen. Hieraus ergiebt sich auch der Vorteil, der bei der Verwendung dieser neuen Prodd. in der Therapie erzielt wird. Infolge ihrer schweren Löslichkeit in alkalischen Fll. werden die Reaktionsprodukte des Formaldehyds auf die sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden Präparate bei innerer Darreichung auch nur langsam im Darm resorbiert und werden mithin eine schwache, aber sehr lang andauernde Wirksamkeit ausüben. (Patentbl. **21**. 156. DRP. 107233. 7/4. 99.)

Hugo Erdmann, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung von α-Oxyphenylpropionsäure-β-lakton.* Nach den Angaben von Glaser (Liebig's Ann. **147**. 83) läfst sich bei der Einwirkung von Brom und Alkali auf Zimmtsäure neben viel Harz und Bromstyrol nur in Spuren ein krystallisierbarer (bromhaltiger) Körper gewinnen. Die Rk. verläuft wesentlich anders bei folgeweise ausgeführter Behandlung mit unterbromiger S. (erhalten aus Bromlauge mit einer schwachen S., z. B. Borsäure) und Alkali. Man erhält so aus der Zimmtsäure in glatter Rk. das in Prismen krystallisierende α-Oxyphenylpropionsäure-β-lakton der Formel I, und zwar scheidet sich die Kaliumverbindung des α-Oxyphenylpropionsäure-β-laktons von der Formel II als dicker weifser Nd. ab.

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH-CH\cdot OH \\ \qquad\quad | \qquad\; | \\ \qquad\quad O-CO \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH-OK \\ \qquad\quad | \qquad\; | \\ \qquad\quad O-CO \end{array} + 3H_2O$$

Die Kaliumverbindung kann nach dem Trocknen durch Extrahieren mit Ä. weiter gereinigt werden. Oder man löst sie in W. und versetzt genau mit der Hälfte der berechneten Menge Mineralsäure; dadurch fällt ein weifser, krystallinischer Nd., der äufserst schwer l. ist. Diese kaliarme Verb. besitzt die Zusammensetzung $C_9H_8O_3 + C_9H_7O_3K + 2H_2O$. Zur Darst. des freien Oxylaktons versetzt man eine seiner Alkaliverbindungen in wss. Lsg. oder Suspension mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure bei einer Temperatur von 0°. Es fällt sofort ein farbloses Öl aus, welches beim Reiben schnell erstarrt. Das α-Oxyphenylpropionsäure-β-lakton ist schwer l. in W. u. besitzt, wie andere Oxylaktone (vgl. Knorr, Liebig's Ann. 1898. **303**. 138), schwachsaure Eigenschaften. Seine Alkaliverbindungen sind leicht zersetzlich, in W., in A. und, namentlich im frischgefällten Zustand, auch in Ä. l. (vgl. über ähnliche Erscheinungen Erlenmeyer und Knight, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2225), in Ätzkalilaugen und in Kochsalzlösungen aber unl. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit W. zersetzt sich das α-Oxyphenylpropionsäure-β-lakton wie die übrigen bekannten β-Laktone (Einhorn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2021; Baeyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1955) unter Kohlensäureabspaltung; bei der Schmelzpunktbestimmung im Haarröhrchen bläht sich daher die Substanz während des Schmelzens auf. Das bei 83—84° schmelzende Lakton soll zur Darstellung des für Parfümeriezwecke wichtigen Phenylacetaldehyds (s. nachstehend) dienen. (Patentbl. **21**. 155. DRP. 107228. 20/11. 98.)

Hugo Erdmann, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung von Phenylacetaldehyd.* Das gemäfs Patent 107228 (s. vorstehend) dargestellte α-Oxyphenylpropionsäure-β-lakton zerfällt beim Erhitzen für sich oder bei Ggw. von W. glatt im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot CH\cdot OH \\ \qquad\quad | \qquad\; | \\ \qquad\quad O-CO \end{array} = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHO + CO_2.$$

Nach den bisherigen Methoden (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1286) konnte der Phenylacetaldehyd nur mit sehr schlechten Ausbeuten erhalten werden, während man nach dem neuen Verfahren den Aldehyd in viel besserer Ausbeute und in ganz reinem Zustande gewinnt. Bei Anwendung der Alkaliverbindungen des α-Oxyphenylpropionsäure-β-laktons wird unter Zusatz von so viel S. mit Wasserdampf destilliert, als zur Bindung des Alkalis in Form neutraler leicht löslicher oder aber neutraler

oder saurer schwer löslicher Salze erforderlich ist. (Patentbl. **21.** 156. DRP. 107229. 20/11. 98.)

K. Öhler, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung von Oxydationsprodukten sulfurierter Azofarbstoffe des β-Naphtylamins und seiner Derivate.* Sulfurierte Triazole, welche die Sulfogruppe aber immer nur in einem Kern enthalten können, sind von WITT und SCHMITT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27.** 2374) als Nebenprodukt bei der Darst. von Farbstoffen aus β-Naphtyltoluolsulfamid und zum Teil durch Oxydation dieser β-Naphtyltoluolsulfamidfarbstoffe erhalten worden. Entgegen den Angaben von WITT und SCHMITT können Triazole in einfacherer Weise erhalten werden, wenn man sulfurierte Azofarbstoffe des β-Naphtylamins und seiner Derivate unter geeigneten Bedingungen oxydiert. In saurer Lsg. erwiesen sich Bleisuperoxyd und Kaliumpermanganat, in alkal. Lsg. Bleisuperoxyd, Ferricyankalium und Chlorkalk als geeignete Oxydationsmittel. Die Oxydationsprodukte sind farblose oder schwach gelb gefärbte Substanzen, die keinen Farbstoffcharakter besitzen. Sie sollen zur Darst. von Farbstoffen verwendet werden. Dargestellt wurden die Oxydationsprodukte des Farbstoffs *p-Amidoacetanilid + Amido-R-salz*, des *p-Nitranilinazoamido-R-salzes*, des *Naphtionsäureazo-β-naphtylamins*, des *Sulfanilsäureazoamido-R-salzes* und der *Sulfanilsäureazobrönnersäure.* (Patentbl. **21.** 156. DRP. 107498. 13/12. 98.)

Sprengstoffe, Zündwaren.. **Robert Charles Schüpphaus**, New-York, *Verfahren und Apparat zur Herstellung perforierter Stränge aus plastischen Explosivstoffen.* Um aus plastischen Explosivstoffen perforierte Stränge herzustellen, wird das Material in einer mit Kernen versehenen Presse, in welcher die Kerne um einen zentralen Kern regelmäſsig angeordnet sind, abwärts bewegt. Um die so erzeugten Stränge mit einem weniger brennbaren Mantel aus Celluloid oder Nitronaphtalin zu umgeben, wird letzteres Material durch einen in geeigneter Weise am Mundstück der Presse angebrachten Ringkanal zugeführt. Gleichzeitig können Einrichtungen getroffen werden, welche es ermöglichen, sowohl Stränge mit nur einer zentralen Öffnung, als auch solche von verschiedenem Durchmesser herzustellen. (Patentbl. **21.** 112. DRP. 106057. 30/4. 95.)

Franz Volpert, Dortmund, *Neuerung in der Fabrikation von Sprengstoffen zur Erhöhung ihrer Wettersicherheit.* Um die Gefahr der Entzündung von Schlagwettern oder Kohlenstaub bei den in den Gruben vorgenommenen Sprengungen zu vermindern, werden den bekannten Sprengstoffgemischen (wie z. B. Ammonsalpeter, Kalisalpeter, Harz) Salze der schwefligen, pyroschwefligen, Polyschwefel- und Polythionsäuren oder Salze der analogen Säuren des Selens, Tellurs, Phosphors, Siliciums und Antimons, einschlieſslich der Metasäuren, zugesetzt. Infolge dieser Zusätze wird das Auftreten von die Verbrennung unterstützenden Verbindungen in den Explosionsgasen möglichst verhindert. (Patentbl. **21.** 127. DRP. 106733. 4/6. 96.)

Bohy, Gallay & Co., Nyon, *An jeder Reibfläche entzündliche Zündmasse für Streichhölzer.* Die Zündmasse, welche, ohne Verwendung giftiger oder gesundheitsschädlicher Stoffe hergestellt, sich an jeder beliebigen Reibfläche entzünden soll, wird in der Weise hergestellt, daſs an sich bekannten Stoffen für Zündmassen, unterphosphorigsaure Salze, insbesondere unterphosphorigsaurer Kalk, statt des freien Phosphors zugesetzt werden. (Patentbl. **21.** 112. DRP. 106734. 29/4. 98.)

Reproduktion. **Johann Rottach**, Wien, und **Josef Hansel**, Graz, *Verfahren zum Umdrucken mittels gehärteter Gelatineflächen.* Die auf gehärteten Gelatineflächen in lithographischer Kreide oder Tusche ausgeführte Zeichnung wird nach Behandlung mit Gummilösung, Einschwärzen mit Umdruckfarbe und Abwaschen auf die als Druckfläche dienende Platte übertragen. (Patentbl. **21.** 131. DRP. 107045. 31/12. 97.)

Schluſs der Redaktion: den 2. April 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 17. 25. April.

Apparate.

M. Kuhara und **M. Chikashigé**, *Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes.* (Amer. Chem. J. **23**. 230—33. — C. **1900**. I. 241.) Posner.

C. E. Linebarger, *Bestimmungen für die Prüfung von Thermometern* (angenommen von der technisch-physikalischen Reichsanstalt, vom 1. April 1898). Die Abhandlung enthält eine wörtliche Übersetzung der betreffenden Bestimmungen der Reichsanstalt für die Annahme von Thermometern zur Prüfung; dieselben sind betreffs der Einzelheiten im Original oder in der Zeitschrift für Instrumentenkunde **18**. 76. 1898 nachzusehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 121—29. März.) Ruff.

Theodore William Richards, *Notiz zu einer Methode der Aichung von Gewichten.* Vf. aicht sämtliche *Gewichte* auf *einer* Seite der Wage durch Substitution u. verfährt kurz, wie folgt: Jedes Gewichtstück eines Satzes wird mit jedem anderen Gewicht derselben Gröfse, wie mit dem Gesamtgewicht aller kleineren Gröfsen verglichen, indem man ein Gewicht, am besten das erste Centigrammgewicht, den anderen bei der Bestimmung u. Berechnung derselben zu Grunde legt. Die dadurch erhaltenen Werte sind durchaus übereinstimmend unter sich, können aber von den darauf vermerkten Werten erheblich abweichen. Man vergleicht deshalb jeden Wert mit dem ihm entsprechenden aliquoten Teil eines der gröfseren Gewichte, dessen wirkliches Gewicht man durch Vergleich mit einem gleich grofsen Normalgewicht bestimmt hat. Der Unterschied zwischen den beiden Werten giebt sofort die nötige Korrektion für das betreffende Gewichtsstück.

In ähnlicher Weise aicht Vf. auch Büretten mit Hilfe des Ostwald'schen „Kalibrators" durch Vergleich des wirklichen Wertes mit einem beliebig angenommenen ideellen Werte. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 144—49. März. [26/2.] Harvard Univ. Cambridge. Mass.) Ruff.

W. Duane und **Ch. A. Lory**, *Ein elektrischer Thermostat.* Als es sich darum handelte, die Temperatur eines Bades für längere Zeit so konstant zu halten, dafs die Schwankungen 0,001 Zentigrad nicht überschritten, benutzten die Vff. den elektrischen Strom mit dem Erfolg, dafs die Schwankungen während der Versuchsdauer weniger als $^1/_{2000}$ Zentigrad betrugen bei äufseren Temperaturdifferenzen von 12—15° in einer halben Stunde. Das Konstruktionsprinzip des verwendeten App. ist das folgende: Durch eine leitende Fl. oder durch in eine nicht leitende getauchte Drähte geht ein elektrischer Strom, der die Fl. weit über die gewünschte Temperatur zu erhitzen vermöchte. In dem Bad befindet sich ein Röhrensystem, gefüllt durch eine mit hohem Ausdehnungskoeffizienten versehene Fl., deren Ausdehnung den erhitzenden Strom unterbricht oder schwächt, wenn die gewünschte Temperatur erreicht ist. Hiernach verfuhren die Vff. folgendermafsen: Ein Holztrog (80. 40. 50 cm) wurde mit schwacher wss. Kochsalzlsg. gefüllt. Zwei Seiten des Troges wurden innen mit Zink belegt, welches die Elektroden für den 110 Volt-Strom abgab. Wurde nun das Bad in beständiger rascher Bewegung gehalten, so gelang die Erhitzung in befriedigender Weise. Das Röhrensystem mit der sich stark ausdehnenden Fl. hatte

die in beistehender Fig. 38 wiedergegebene Gestalt. Die Röhren von 2,5 cm Durchmesser waren aus Messing, ihre knieförmigen Verbindungsstücke aus Eisen. Die beiden Röhrenrechtecke *A* und *B* kamen horizontal, ihr Verbindungsstück *C* senkrecht in das Bad. Der Teil *G D E* ist der Regulierapparat. Nachdem die Röhren durch eine kleine Öffnung bei *E* gefüllt waren, wurde ein Messingstopfen am Ende von *E* aufgeschraubt und durch eine zwischengelegte Bleischeibe die luftdichte Abdichtung bewirkt. Die Gestalt dieses Stopfens und des Regulierapparates ist in Fig. 39 abgebildet. *a*, *c* u. *d* sind von Eisen, *b* von Messing, *e* von Glas. *a*, *A*, *B* und *C* wurden mit A., *b*, *c*, *d* und *e* bis zum Platindraht bei *f* mit reinem Quecksilber gefüllt. Der sich in dem großen Röhrensystem ausdehnende u. zusammenziehende A. preßte das Quecksilber auf und nieder, wodurch bei *f* der Kontakt hergestellt u. unterbrochen wurde. Die Teile *a*—*e* wurden durch Schrauben u. Klammern fest zusammengehalten. *b* von Messing zu machen, erwies sich als praktisch, weil dadurch ein Entweichen von Alkohol und damit eine Temperatursteigerung verhindert wurde. Die Schrauben *g* und *h* vermittelten die Verbindung mit einem ein Trockenelement und ein Relais enthaltenden Stromkreis. Letzteres öffnete und schloß einen zweiten Stromkreis, der den erhitzenden Hauptstrom kontrollierte. Gilt es, Temperaturen von 30—40° über der des Zimmers zu erzielen, so sind die Stromkreise so anzuordnen, daß bei *f* dem Hauptstrom ein besonderer Widerstand geleistet wird. Der Hauptstrom muß alsdann stark genug sein, das Bad über die gewünschte Temperatur zu erhitzen, während der schwächere es nicht auf derselben zu erhalten vermag. Sollte das Offensein des Rohres *e* vermöge des Luftdruckes die Temperatur beeinflussen, so kann dasselbe natürlich durch einen Kolben abgeschlossen werden. Mit dem App. kann die Temperatur leicht auf Graden bis nahe zum Kp. der Röhrenflüssigkeit konstant erhalten werden, man stellt einfach bei *g* die Verb. her, läßt die Temperatur bis nahe zur gewünschten steigen und bewirkt alsdann den Anschluß bei *h*. Die besten Resultate werden erzielt mit reinem, trockenem Quecksilber, wenn der Platindraht dessen konvexe Oberfläche in der Mitte berührt. (Am. J. Science, Silliman [4] 9. 179—83. Hale Physical Laboratory. Univ. of Colorado, U. S.) Hazard.

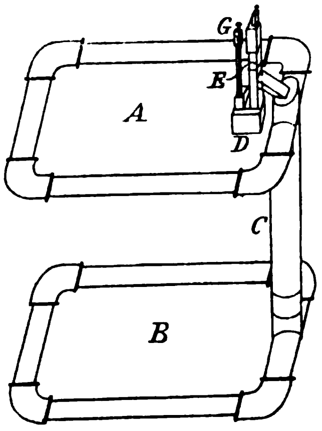


Fig. 38.

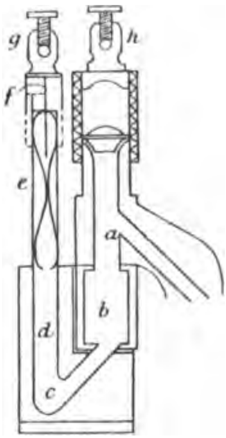


Fig. 39.

J. **Riban**, ***Über einen neuen Gasometer für konstanten, beliebig zu ändernden Druck.*** Der neue Gasometer (Fig. 40—41) unterscheidet sich von der bekannten Form dadurch, daß der Gasbehälter in zwei Tle. geteilt ist, wodurch ein innerer Wasserbehälter *c*, in welchen das Überlaufrohr *t* mündet, entsteht. Außerdem ist das obere Gefäß *C* beweglich, gleitet in den drei vertikalen Stangen *T* und kann durch Klemmschrauben in jeder beliebigen Höhe festgeklemmt werden. Aus dem oberen Reservoir *C* läuft das W. durch den mit Hahn *R'* verbundenen Schlauch in den Behälter *c* u. von da durch das Überlaufrohr in den Raum *G* des Gasometers,

bis der Gasdruck dem Druck einer Wassersäule von der Höhe *h* entspricht. Dieser Druck bleibt dann unveränderlich derselbe, wenn man in das mit Überlaufrohr *e* versehenen oberen Reservoir *C* beständig W. laufen läfst. Unter diesem konstanten Wasserdruck geht das Gas durch *t'* und den Hahn *R* ins Freie. Durch diese Anordnung wird also ein konstantes u. beliebig veränderliches Ausströmen des Gases bewirkt.

Der Gasometer hat zwei Wasserstandsröhren, von denen die Röhre *N* den Gasvorrat im Inneren des Gasometers anzeigt, die kleinere Röhre *n* aber mit dem inneren Behälter *c* in Verb. steht und den Stand des W. darin angiebt. Durch Anbringen eines Wasserstandsrohrs an dem oberen Reservoir *C* kann die Druckhöhe *h* sehr genau gemessen werden.

Bei den gewöhnlichen Gasometern kann die Luft oder das Gas nur schlecht aus den Standröhren ausgetrieben werden. Vf. hat daher die Röhren mit den Metallstopfen *b* versehen (vergl. Figur *B*), welche mit einem seitlichen Loche *O* versehen sind.

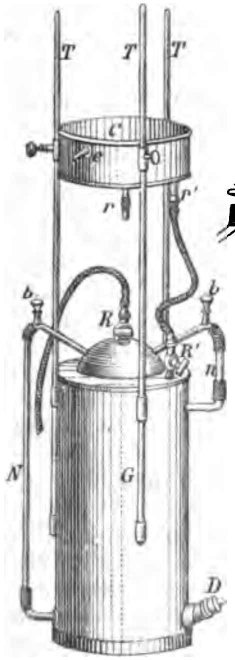


Fig. 40.

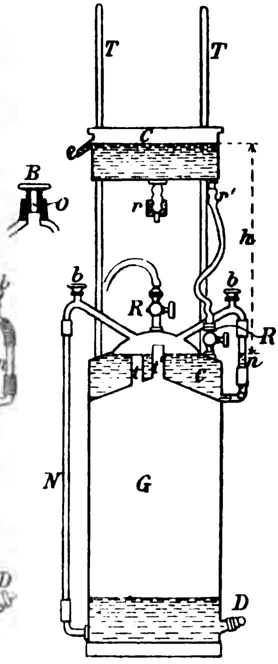


Fig. 41.

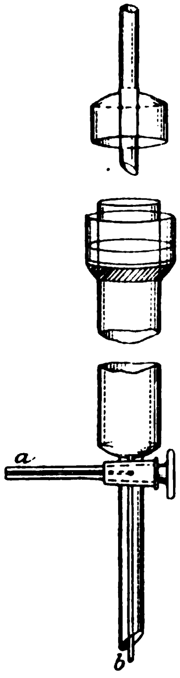


Fig. 42.

Dreht man diese Stopfen um einige Windungen in die Höhe, so steht das Innere der Röhren mit der Luft in Verb. Beim Füllen des Gasometers mit W. zeigt das Herausdringen des W. aus der Löchern *o* an, dafs die Röhren mit W. gefüllt sind. Schliefst man dann die Stopfen *B*, so dringt das W. aus dem Hahn *R* und dadurch wird angezeigt, dafs der Gasometer vollständig mit W. gefüllt ist. Durch den Stutzen *D* wird dann das Gas in bekannter Weise eingefüllt. Der Inhalt der Gefäfse *c* und *C* ist so bemessen, dafs beim Erhöhen oder Erniedrigen der Lufttemperatur keine Luft in den App. gelangen kann, und kein Gas durch *C* entweichen kann. Der Hahn *R'* bleibt stets offen. Der neue Gasometer zeigt insbesondere folgende Vorteile dem bekannten Gasometer gegenüber: 1. Grofse Konstanz beim Ausströmen des Gases. 2. Möglichkeit, den Druck zu ändern und zu messen. 3. Möglichkeit,

den Gasometer von jeder Spur Luft oder Gas, welches von einem vorhergehenden Vers. zurückblieb, zu befreien. 4. Gasverluste und Eindringen von Luft sind ausgeschlossen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 222—26. 20/3.) HESSE.

R. **Frühling**, *Apparat zur Fettextraktion.* Vf. hat an seinem Fettextraktionsapp. (Z. f. angew. Ch. **1889**. 242; C. **89**. I. 773) einige Änderungen angebracht. Er stellt die Verb. der Kühlröhre mit dem App. jetzt ohne jeden Einschliff lediglich durch Quecksilberverschlufs her, wie aus der Figur 42 ersichtlich ist. Der Kühlapparat mufs dann allerdings durch eine besondere Klemme gehalten werden. Am unteren Ende des App. hat Vf. einen gläsernen Zweiwegehahn angebracht, der während der Extraktion so steht, dafs die Verb. nach unten offen ist, der Ä. also bei *b* in den Kolben zurückfliefst. Nach beendigter Extraktion verbindet man den Hahn bei *a* durch einen kurzen Gummischlauch mit einem dünnen, langen Glasrohr, dreht den Hahn und läfst den Ä. seitlich in ein entfernt stehendes Vorratsgefäfs abdestillieren. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 270. 13/3. Braunschweig. Chem. Lab. von Dr. R. FRÜHLING u. Dr. JULIUS SCHULZ.) DÜSTERBEHN.

A. **Dufour**, *Über ein Quarzthermometer für hohe Temperaturen.* Quarz erweicht, ehe er schmilzt, im Knallgasgebläse. Diese Eigenschaft kann man benutzen, um Quarz wie Glas zu bearbeiten und daraus App. herzustellen, die vor Glasapp. viele Vorteile besitzen, insbesondere den des hohen F., der unveränderlichen Zus., u. der hohen Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einw. Der Vf. hat Quarz zur Herst. von Thermometern benutzt, die mit geschmolzenem Zinn gefüllt werden und Temperaturen von 240—580° abzulesen gestatten. Es ist wahrscheinlich, dafs Quarzthermometer nicht den Fehler des Glasthermometer besitzen, ihren Nullpunkt allmählich zu ändern. Der Vf. will Quarz auch zur Herstellung von Röhren behufs spektroskopischer Untersuchung der Gase verwenden, und zur Entscheidung der Frage, welche Substanz es ist, die in den evakuierten Röhren die Elektrizität transportiert. Für diese Verwendungen eignet sich Quarz besser als Glas, weil es nicht wie dieses absorbierte Gase allmählich abspaltet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 775—76.) BODLÄNDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. F. **Tower**, *Potentialdifferenzen mit Mangansuperoxydelektroden.* Zur Aufklärung der Abweichungen, welche SMITH (Z. physik. Ch. **21**. 93; C. **96**. II. 985) gegenüber den früheren Beobachtungen des Vf.'s (Z. physik. Ch. **18**. 35; C. **95**. II. 985) (vgl. auch Z. physik. Ch. **21**. 90; C. **96**. II. 985) festgestellt hatte, wurden die Mangansuperoxydelektroden nochmals geprüft. Während qualitativ die Resultate mit den Forderungen der Theorie gut übereinstimmen, ist in der Formel an Stelle der vierten Potenz der Wasserstoffionen eine niedrigere anzuwenden, um genaue Übereinstimmung herzustellen. Es scheint, dafs die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der Lsgg. die Abweichungen zum Teil bedingt, doch ist sie nicht ausreichend, um eine volle Übereinstimmung mit der Theorie herbeizuführen. Die Methode der Bestimmung der Wasserstoffdissociation von SS. mit Hilfe von Mangansuperoxydelektroden ist nicht genau, wahrscheinlich deshalb, weil das Mangansuperoxyd durch die organischen SS. angegriffen wird. (Z. physik. Ch. **32**. 566—77. 20/3. Cleveland.) BODLÄNDER.

O. **Šulc**, *Leitfähigkeit einiger natriumsubstituierter Nitroparaffine.* Die Natriumsalze wurden durch Einw. von alkoh. Natron oder Natriumäthylat aus den Nitroparaffinen dargestellt. Sie sind in W. sll. und gute Leiter. Es betragen die molekularen Leitfähigkeiten bei den Verdünnungen 1024 u. 32 u. deren Differenzen Δ:

Natriumsalz des	μ_{1024}	μ_{32}	Δ
Nitromethans	108,6	84,4	24,2
Nitroäthans	81,9	69,0	12,9
Nitropropans	80,8	67,8	13,0
Nitroisopropans	93,1 (?)	65,0 (?)	28,1 (?)

(Z. physik. Ch. **32**. 625—29. 20/3. Prag.) Bodländer.

A. Helfenstein, *Über die Anwendung des Faraday'schen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze.* In der vorliegenden Arbeit wurde die Stromausbeute unter den verschiedensten Verhältnissen und unter Anwendung verschiedener App. bestimmt, sowie die Ursache der Stromverluste festgestellt. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, die Bedingungen, welche bei der Elektrolyse geschmolzener Salze zur Erfüllung des Faraday'schen Gesetzes nötig sind, präzis anzugeben und durch den Vers. zu bestätigen. Die Arbeit zerfällt in zwei Hauptabschnitte. Der erste handelt von der Änderung der Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze, der zweite von der quantitativen Elektrolyse geschmolzener Salze. Der erste Abschnitt zerfällt wieder in zwei Unterabteilungen: A. Verhalten der Elektrolyte im V-Rohr. — B. Verhalten der Elektrolyte im cylinderförmigen Rohr. Der zweite Abschnitt gliedert sich in vier Unterabteilungen: A. Quantitative Elektrolyse im V-Rohr. — B. Quantitative Elektrolyse im cylinderförmigen Rohr. — C. Geschmolzene Lsgg. — D. Anwendung von Thondiaphragmen. Zur Elektrolyse gelangten folgende Substanzen: $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $CdCl_2$, $BiCl_3$, AgCl. — Über die Resultate dieser Arbeit ist, soweit sie die im Anschlufs an die von V. Czepinski u. O. H. Weber ausgeführten Messungen der Polarisationen geschmolzener Halogenverbb. der Schwermetalle angestellten Unterss. über die Stromausbeute betrifft, bereits von R. Lorenz (S. 642) kurz berichtet worden.

Am Schlufs der Abhandlung fafst Vf. die Resultate seiner Arbeit über die Anwendung des Gesetzes von Faraday bei der Elektrolyse geschmolzener Salze in folgenden Sätzen zusammen. 1. Weder im V-Rohr (wie es von Faraday zuerst angewendet wurde), noch im cylindrischen Troge, noch in irgend einem einfacheren App., der keine besondere Vorrichtung zur Trennung des Anoden- und Kathodenraumes enthält, läfst sich eine quantitative Zerlegung geschmolzener Salze dem Faraday'schen Gesetze gemäfs durchführen.

2. Die auf solche Weise erhaltenen Stromausbeuten hängen vielmehr von der Temperatur, Stromstärke und dem Elektrodenabstand, sowie von der Zeitdauer der Elektrolyse und der Konstruktion des App. ab. Die Abweichungen der Ausbeuten vom Faraday'schen Gesetz sind hierbei sehr grofse und können unter besonderen Umständen sogar bis zu 100 % betragen.

3. Die Ursachen der mangelhaften Stromausbeute sind folgende: a. Der sich ausbildende Reststrom. Derselbe rührt von der Diffusion der ausgeschiedenen anodigen und kathodigen Körper und deren Wiedervereinigung im Elektrolyten her. Hierbei kommt den Metallen der Hauptanteil zu; teils lösen sich dieselben im Elektrolyten, teils bilden sie darin Nebel von fein verteilten Metalltröpfchen. Die Halogene spielen hingegen bei der Ausbildung des Reststroms eine geringere Rolle; von ihnen wirkt das Jod stärker als das Brom, und dieses stärker als das Chlor. Mit steigender Temperatur steigt die Reststrombildung. Diese wird weiter unterstützt durch die mechanischen Bewegungen im Elektrolyten und alle sie fördernden Umstände; hierher gehört ebenfalls die Temperatur, ferner die Entfernung der Elektroden, sowie ihre Lage im Troge. — b. Die Löslichkeit und Nebelbildung der Metalle im Elektrolyten. Dieselbe verringert die Stromausbeute durch einfachen Verlust an abgeschiedenem

Material. Die Löslichkeit und Nebelbildung steht in einem deutlichen Zusammenhange mit der Dampfspannung der Metalle, sie tritt auf, wenn diese merklich wird, steigt mit steigender Temperatur und ist bei gleicher Temperatur grofs bei stark flüchtigen und klein bei schwach flüchtigen Metallen. — c. Die Diffusion von Metalldämpfen aus der Schmelze. Dieselbe steigt mit steigender Temperatur und Sättigung der Schmelze und verursacht einen ebenfalls rein mechanischen Verlust an ausgeschiedenem Material.

4. Nach Beseitigung aller der unter 3. besprochenen Umstände erfolgt die Elektrolyse der geschmolzenen Salze quantitativ nach dem Faraday'schen Gesetz und ist unabhängig von Stromstärke, Zeitdauer des Vers. und Temperatur. Die unter 3. angegebenen Umstände geben also sämtliche auftretenden Störungen erschöpfend wieder. Die Beseitigung derselben gelingt wie folgt: a. Der Reststrom wird entfernt durch völlige Trennung der Anode von der Kathode mit Hilfe von hierzu geeigneten Konstruktionen, Schaffung eines gesonderten Anoden- und Kathodenraumes. — b. Die Fehler, welche durch Löslichkeit der Metalle in den Schmelzen entstehen, werden beseitigt durch vorherige Sättigung der Schmelzen mit Metall bei den betreffenden Temperaturen. — c. Die Diffusion von Metalldämpfen in die Luft kann durch Einfrierenlassen der Oberfläche der Schmelze im Kathodenraum vermieden werden.

5. Geschmolzene Lsgg. können ebenso behandelt werden wie die homogenen Salze.

6. Die Trennung der Anode und Kathode kann durch Thondiaphragmen quantitativ erfolgen. (Z. anorg. Ch. **23**. 255—316. 31/3. [Februar.] Zürich. Elektrochem. Lab. d. eigen. Polytechn.) Düsterbehn.

P. Massoulier, *Beziehungen zwischen der elektrolytischen Leitfähigkeit und der inneren Reibung in Salzlösungen.* Um die angenommene Proportionalität zwischen beiden Gröfsen bei erheblichen Unterschieden der Leitfähigkeitswerte nachzuweisen, untersuchte Vf. Lsgg. von Kupfersulfat in W. von wechselndem Glyceringehalt auf Leitfähigkeit und Zähigkeit. Bei 15° zeigte sich in Lsgg., die $^1/_{16}$ Mol. Kupfersulfat im Liter enthielten, genaue Proportionalität; bei 0° und in Lsgg. von $^1/_{40}$ Mol. im Liter war die Übereinstimmung nur angenähert. Es ist nötig, auch die Ionisation der angewandten Salzlsgg., die bei Lsgg. in wss. Glycerin nicht bekannt ist, in Betracht zu ziehen, um festzustellen, ob bei gleicher Ionisation die Leitfähigkeit der Zähigkeit proportional ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 773—75.) Bodländer.

Paul Bary, *Fluoreszenz gewisser den Röntgen- u. Becquerelstrahlen ausgesetzter Metallverbindungen.* Es fluoreszieren unter dem Einflufs beider Strahlengattungen: LiCl, NaCl, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_6$, KBr, KCl, KJ, K_2CO_3, K_2SO_4, Rb_2SO_4, CsCl, $MgCl_2$, $MgBr_2$, $CaCl_2$, CaF_2, CaS, SrO, $SrCl_2$, $BaCl_2$, BaJ_2, BaS, $BaSO_4$, BaS_2O_6, Bariumformat, Bariumplatincyanür. Folgende Salze fluoreszieren weder unter Röntgen-, noch unter Becquerelstrahl.: Li_2SO_4, Lithiumphosphat, Na_2CO_3, Na_2S, KOH, KNO_3, $KHSO_4$, $K_2S_2O_4$, KCNS, $K_3Fe(CN)_6$, $RbHC_4H_4O_6$, MgO, $MgCO_3$, $MgSO_4$, $Mg_2P_2O_7$, $MgHPO_4$, Magnesiumplatincyanür, $CaSO_4$, $Sr(NO_3)_2$, $SrCO_3$, $Sr_3(PO_4)_2$, $BaCO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Ba(ClO_3)_2$, $BaSO_3$, $BaCrO_4$, BaC_2O_4, $Ba_3Fe(CN)_6$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 776—78.) Bodl.

R. Luther, *Untersuchungen über umkehrbare photochemische Vorgänge.* (Arch. f. wiss. Photogr. **2**. 35—50. 59—76. Februar. März. — C. **1900**. I. 387.) Bodl.

R. Abegg, *Die chemischen Vorgänge in der Photographie. II. Theorie des Eisenentwicklers, nach Luther.* Es werden die von R. Luther in den von ihm herausgegebenen sechs Vorträgen entwickelten Anschauungen besprochen. Ferrosalz wirkt als Entwickler, indem es in Ferrisalz übergeht. Es ist aber die Rk.:

$$\overset{+}{Ag} + \overset{++}{Fe} = \overset{+++}{Fe} + Ag$$

umkehrbar, also begrenzt. Daher rührt es, daſs Ferrosulfat Silber aus der Nitratlsg. niederschlägt, nicht aber aus reinem Chlorsilber, weil die Konzentration von dessen Silberionen zu klein ist. Nur dann wird auch Chlorsilber reduziert, wenn man die Konzentration der Ferriionen sehr klein macht, was durch Zusatz von Natriumacetat, von Citrat oder Oxalat geschehen kann. Auch Fluornatrium müſste in gleichem Sinne wirken. Wenn Oxalat zugesetzt wird, werden sowohl die Ferro- als die Ferriionen durch B. komplexer Ionen weggefangen. Da in Ggw. von Oxalat Eisenvitriol auf Chlorsilber reduzierend wirkt, ergiebt sich nach dem Massenwirkungsgesetz, daſs die Tendenz der Ferroionen, in den Komplex einzutreten, geringer sein muſs als die der Ferriionen.

III. Theoretisches über andere Entwickler, nach Luther. Die organischen Entwickler haben zwar eine weit gröſsere Reduktionstendenz, aber eine geringere Reduktionsgeschwindigkeit als die anorganischen Entwickler. Die gröſsere Reduktionstendenz entspringt zum Teil daraus, daſs sie nicht reversibel wirken, daſs also ihre Oxydationsprodd. nicht die Tendenz besitzen, sich auf Kosten des Silbers wieder zu reduzieren.

IV. Theorie der Solarisation, nach Luther. Luther nimmt an, daſs bei zu starker Belichtung Brom frei wird, welches die Gelatine verhärtet u. dadurch das Eindringen des Entwicklers verhindert. Der Vf. führt dagegen an, daſs auch Kollodiumplatten u. reine bindemittelfreie Halogensilberschichten die Erscheinung der Solarisation zeigen.

V. Theorie des sauren Fixierbades, nach Luther. Der Zusatz von Bisulfit oder Sulfit zur Thiosulfatlsg. verhindert nach dem Massenwirkungsgesetz, daſs sich Schwefelsilber aus dem Natriumsilberthiosulfat abscheidet, weil neben diesem Sulfit ein Spaltungsprod. ist. Es wird aber durch den Zusatz des einen Zersetzungsprod. die Zers. selbst verhindert. (Arch. f. wiss. Photogr. **2**. 76—78. 100—1. März. April.)

BODLÄNDER.

J. Precht, *Zur Sensitometrie photographischer Platten.* Zur Bestimmung der Lichtempfindlichkeit photographischer Platten ist die von SCHEINER angegebene Benzinlampe ungeeignet, weil durch sie auch bei Füllung mit demselben Benzin kein konstantes Licht erhalten wird. Hierzu kommt, wie EDER gezeigt hat, die Verschiedenheit der käuflichen Benzinsorten auch bei gleicher D. Für praktische Zwecke stören aber diese Helligkeitsunterschiede deshalb weniger, weil die Empfindlichkeit jeder Platte allein durch längere Aufbewahrungsdauer bis auf das Dreifache ihres ursprünglichen Wertes gesteigert werden kann. (Arch. f. wiss. Photogr. **2**. 81 bis 82. März. Heidelberg.)

BODLÄNDER.

Richard Löwenherz, *Über die Zersetzung der organischen Halogenverbindungen in amylalkoholischer Lösung durch Auflösen von Natrium.* Im Anschluſs an die frühere Mitteilung (Z. physik. Ch. **29**. 401; C. **99**. II. 477) hat der Vf. untersucht, wie viel von den Monohalogenderivaten des Benzols u. anderer Verbb. durch Natrium in amylalkohischer Lsg. reduziert werde. Es läſst sich eine empirische Beziehung feststellen zwischen der anfänglichen Menge und der nach Verbrauch einer bestimmten Menge Natrium (Na) versetzten Menge der Halogenverbindung. Es ist

$$k = \frac{1}{(Na)} \cdot \log \frac{a}{a - x}.$$

Der Wert der als „Nutzeffekt" bezeichneten Konstante k ist nur konstant, wenn die Anfangskonzentration einen bestimmten Wert besitzt. Ist dieser Wert 0,1 g-Mol. in 1 kg Lsg., so ist der Wert der Konstanten für *Jodbenzol* 0,363, *Chlorbenzol* 0,348, *Benzylchlorid* 0,342, Isobutyljodid 0,337 und Isobutylbromid 0,222. Ist 0,25 g-Mol. in 1 kg Lsg. die Anfangskonzentration, so ist k für Jodbenzol 0,243, für Brombenzol 0,305. Bei 50° ist der Nutzeffekt kleiner als bei 25°. Der Vf. verweist auf spätere

Veröffentlichungen über den gleichen Gegenstand, bei denen die Reduktion in Äthylalkohol behandelt werden soll. (Z. physik. Ch. **32**. 477—93. 20/3. Königsberg.)

BODLÄNDER.

Alexander Galt, *Verbindungswärme von Metallen bei der Bildung von Legierungen.* Es wurden Legierungen von Kupfer und Zink von bekannter Zus. in Form feinen Pulvers in Salpetersäure, D^{15}. 1,360, gelöst, wobei dafür gesorgt wurde, dafs das Metall am Boden des Gefäfses liegen bleibt, so dafs die Gase von der darüber stehenden Fl. fast völlig absorbiert wurden und jedenfalls nur mit der Temperatur der Fl. austraten. In gleicher Weise erfolgte die Auflösung eines mechanischen Gemisches der reinen Metalle. Der Unterschied der im Kalorimeter gemessenen Lösungswärmen ergab die Bildungswärme der Legierung. Der Vf. nimmt an, dafs die Prodd. der Auflösung bei Anwendung der Legierung und des gleich zusammengesetzten Gemisches identisch seien. Aus den Messungen ergeben sich folgende Wärmemengen, die bei B. von 1 g der Legierung frei werden:

Prozente Cu	Wärmeentwickelung cal.	Prozente Cu	Wärmeentwickelung cal.	Prozente Cu	Wärmeentwickelung cal.
5	+ 4,7	30,00	+27,0	49,10	+51,0
10,50	— 6,8	33,00	+35,0	52,50	+49,0
16,00	—23,0	34,50	+37,0	58,00	+42,0
20,50	—14,0	38,00	+65,0	62,27	+35,0
25,14	+ 3,5	38,38	+57,0	69,00	+27,0
26,50	+ 3,8	43,00	+55,0	75,225	+20,0
28,75	+ 8,6	45,50	+54,0	81,50	+16,0
				90,25	+11,0

Legierungen von 10,4—64,7% Kupfer mit Silber wurden in der gleichen Weise untersucht. Es ergab sich keine oder nur eine geringe Bildungswärme für die Legierungen. (Philos. Mag. [5] **49**. 405—10. April.) BODLÄNDER.

W. Reinders, *Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid.* Die Schmelzpunkte von Gemischen der beiden Merkurihaloide liegen auf einer Kurve, die von dem F. der reinen Salze 236° u. 254° absteigt u. bei einem Gehalt von 60 Mol. % $HgBr_2$ bei 215,5° ein Minimum erreicht. Die Anfangs- und Endpunkte der Erstarrung der Gemische liegen zum Teil um 3—5° auseinander u. fallen beim Minimum zusammen. Die Zus. der Krystalle und der Schmelze ist nicht erheblich verschieden. Die Unterschiede liegen aber in derjenigen Richtung, welche die Gestalt der Schmelzpunktskurve erwarten läfst. Schlüsse auf das Molekulargewicht der in den festen Legg. vorhandenen Stoffe werden aus diesen Untersuchungen nicht gezogen. Die Annahme von OPPENHEIM, dafs eine Verb. der Formel HgBrJ existiere, ist irrig.

Es wurden die Umwandlungspunkte der gelben Mischkrystalle in die dem roten HgJ_2 entsprechenden Mischkrystalle bestimmt. Ungeeignet hierfür war die dilatometrische u. die thermische Methode. Dagegen liefsen sich die Umwandlungspunkte optisch und durch Löslichkeitsverss. festlegen. Es wird die Umwandlungstemperatur des gelben, rhombischen in das rote, tetragonale HgJ_2 durch die Beimischung des Bromids erniedrigt. Es wurden Grenzlinien des Umwandlungsintervalls für die gelben und für die roten Mischkrystalle ermittelt, nach deren Lage anzunehmen ist, dafs das Merkuribromid in beiden Modifikationen des Jodids in Form einfacher Moleküle gelöst ist. Ein Umwandlungspunkt des reinen Merkuribromids müfste sehr tief liegen und wurde nicht aufgefunden. Die flüssigen Legg. der Mischkrystalle sind

zwischen 0 u. 50° immer reicher an Bromid, als die gelben Mischkrystalle. Die Umwandlung der bromidreichen Mischkrystalle, wobei beständige Änderung der Zus. eintreten muſs, erfolgt bei niedrigen Temperaturen sehr langsam. Oberhalb 50° erfolgt sie schnell; es lassen sich sogar aus den mechanisch gemischten Stoffen durch trockenes Zusammenreiben die Mischkrystalle darstellen, indem z. B. ein mechanisches Gemisch des farblosen Bromids mit rotem Jodid bei geeignetem Mischungsverhältnis und entsprechender Temperatur in gelbe Krystalle übergeht. (Z. physik. Ch. **32**. 494—536. 20/3. Amsterdam.) BODLÄNDER.

D. J. Hissink, *Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Natriumnitrat mit Kaliumnitrat und von Natriumnitrat mit Silbernitrat.* Aus geschmolzenen Mischungen von *Kaliumnitrat* und *Natriumnitrat* bilden sich Mischkrystalle. Die Reihe hat aber eine Lücke zwischen 24 u. 85 Mol.-Proz. Kaliumnitrat. Auſser durch die Analyse wurde die Existenz der Mischkrystalle auch dadurch bewiesen, daſs die Umwandlungstemperatur des Kaliumnitrats durch die Beimengung von Natriumnitrat erniedrigt wird.

Bei Mischungen von *Silbernitrat* und *Natriumnitrat* steigt der F. vom reinen Silbersalz bis zum reinen Natriumsalz. Auch hier ist die Mischbarkeit begrenzt. Die Grenze liegt bei 217,5°, wobei Krystalle mit 26 Mol.-Proz. $NaNO_3$ neben solchen mit 38 Mol.-Proz. existieren. Bei fallender Temperatur wird die Mischbarkeit geringer. Die rhomboëdrischen Mischkrystalle des Silbernitrats erleiden durch Aufnahme des Natriumnitrats eine Erniedrigung ihres Umwandlungspunktes in rhombische Krystalle. Eine Umwandlung des Natriumnitrats in rhombische Krystalle konnte nicht beobachtet werden. (Z. physik. Ch. **32**. 537—63. 20/3. Amsterdam.) BODLÄNDER.

Rudolf Schenck, *Erwiderung an Herrn Backhuis Roozeboom.* ROOZEBOOM hatte (Z. physik. Ch. **30**. 428) bestritten, daſs der Vf. zuerst die beiden Arten der physikalischen *Isomerie*, Enantiotropie und Monotropie ineinander übergeführt hätte. (Z. physik. Ch. **29**. 548; C. **99**. II. 409.) Es können aber die Verss. von SCHWARZ nicht als Beispiel einer solchen Überführung angesehen werden. Die Verss. von TAMMANN sind später veröffentlicht worden als die des Vf.'s. Daſs die Umwandlung der einen Isomerieart in die andere durch Zufügung einer fremden Substanz herbeigeführt wurde, ändert nichts daran, daſs hier zuerst eine solche Umwandlung bewirkt wurde. (Z. physik. Ch. **32**. 564—65. 20/3. Marburg.) BODLÄNDER.

E. H. Loomis, *Der Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten.* Während die früher vom Vf. angewandte Methode die Grundbedingung der Präzisionskryoskopie erfüllt, daſs die Konvergenztemperatur des Apparates mit dem wahren Gefrierpunkt übereinstimmt, war dabei ein Fehler übersehen worden, der darin bestand, daſs das Thermometer zwischen den Verss. seiner ganzen Länge nach in Eis eingepackt war. Es darf aber nur der untere Teil so behandelt werden, während der obere Teil stets auf Zimmertemperatur zu halten ist. Es wurde die verbesserte Methode benutzt, um die Molekulardepression von Nichtelektrolyten festzustellen. Es ergab sich bei äuſserster Verdünnung für die folgenden Stoffe: n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, Amylalkohol, Glycerin, Aceton, Traubenzucker, Rohrzucker, Mannit und Anilin derselbe Wert 1,86 für die Molekulardepression. Wenn man in die VAN'T HOFF'sche Gleichung für *R* den richtigen Wert 0,001 98 einsetzt, ist die theoretische Molekulardepression 1,87. Der experimentelle Wert 1,86 würde sich ergeben, wenn die Schmelzwärme des Wassers nicht 79, sondern 79,3 wäre. In vielen, aber nicht in allen Fällen bleibt die Molekulardepression auch bei höheren Konzentrationen konstant, wenn man die Konzentration statt auf 1000 ccm Lsg. auf 1000 ccm Lösungsmittel berechnet.

Ausnahmen von der Konstanz der Molekulardepression bei groſsen Verdünnungen

ergaben sich bei Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther. Hier sind die Grenzwerte 1,82, 1,84 und 1,50. Diese Ausnahmen beruhen nicht auf Fehlern der Gefrierpunktsbestimmung. Vielleicht rühren sie von einer Verdunstung der Stoffe während des Versuches her. — Besondere Schwierigkeiten verursachte die Reinigung und Trocknung des *Methylalkohols.* Um den „Mäusenestgeruch" völlig zu entfernen, ist eine wiederholte Umwandlung in den Oxalester und dessen Spaltung mit Ammoniak nötig. Absolut geruchloser und möglichst trockener Methylalkohol hat D^{10}_{4}: 0,800 65, D^{20}_{4}: 0,791 33, $Kp_{766,74}$: 64,70°, $Kp_{753,93}$: 64,23°. Andere als die bisher angenommenen Werte zeigte auch trockener *Propylalkohol.* Er hatte D^{15}_{4}: 0,807 98, D^{20}_{4}: 0,804 06, Kp_{760}: 97,2°. Für trockenen *Äther* ist D^{15}_{4}: 0,7193, Kp_{760}: 34,3°. (Z. physik. Ch. **32**. 578—606. 20/3. Princeton University.) Bodländer.

A. Gockel, *Zur Frage nach dem Zersetzungspunkt wässeriger Lösungen.* Le Blanc, Nernst und seine Schüler haben gezeigt, daſs man bei Steigerung der polarisierenden Kraft einen Punkt erreicht, von welchem ab einer gleichen Steigerung der elektromotorischen Kraft eine weit gröſsere Steigerung der Stromstärke entspricht, als vorher. Dieser Punkt ist der Zersetzungspunkt. Der Vf. weist darauf hin, daſs die Änderung im Charakter der Kurve keine sprungweise sei, daſs kein scharfer Knick den Zersetzungspunkt anzeige, sondern daſs die Kurve stetig gekrümmt sei. Es werden hierfür Beobachtungen mit Lsgg. von Schwefelsäure, Ätzkali und Bromzink angeführt. Das, was als Zersetzungspunkt angesehen wurde, ist die von verschiedenen Umständen abhängige, elektromotorische Kraft, bei der die Prodd. der Elektrolyse sich entweder sichtbar ausscheiden oder mit dem Lösungsmittel oder den darin gelösten neutralen Gasen oder auch der Elektrode andere chemische Verbb. eingehen. (Z. physik. Ch. **32**. 607—24. 20/3. Freiburg, Schweiz.) Bodländer.

W. B. Hardy, *Über den Mechanismus der Gelatinierung in umkehrbaren kolloiden Systemen.* Es muſs unterschieden werden zwischen der bei Temperaturänderung eintretenden nicht umkehrbaren Erstarrung von kolloidalen Fll., die z. B. in Mischungen von Wasser und Eiweiſs eintritt, welche Vf. als Koagulation bezeichnet, und dem umkehrbaren „Gestehen" (setting), das Lsgg. von Gelatine in Wasser zeigen, die bei der Abkühlung erstarren, ein Gel bilden und bei der Erwärmung wieder fl. werden, in ein Sol übergehen. Das umkehrbare Kolloid, welches aus den drei Stoffen W., A. u. Gelatine besteht, lieſs sich mkr. untersuchen, da es Phasen bildet, deren Brechungsindex erheblich verschieden ist. Es bestehen unterhalb einer bestimmten Temperatur in einem solchen System zwei Phasen, die durch eine gut charakterisierte Trennungsfläche geschieden sind. Die Temperatur, bei welcher die Scheidung der homogenen Fl. eintritt, hängt von dem Mischungsverhältnis ab und liegt umso höher, je höher der Gehalt an Gelatine oder an A. ist. Beide Phasen sind zuerst fl.; wenn die Temperatur weiter fällt, wird die eine fest. Die Trennungsoberfläche ist gekrümmt und diskontinuierlich; doch vereinigen sich zuweilen infolge sekundärer Veränderung die getrennten Massen der zuerst in Tröpfchen abgeschiedenen inneren Phase zu einer zusammenhängenden M. Je langsamer die B. der beiden Phasen erfolgt, umso kleiner und weniger gekrümmt ist die Oberfläche, die sie trennt. Die feste Phase bildet sich an der konkaven Seite der Trennungsfläche, wenn der Gelatinegehalt klein ist, und an der konvexen, wenn er groſs ist. Ein solches Hydrogel kann demnach bestehen aus einer festen Masse, die flüssige Tropfen umschlieſst, oder aus einem Netzwerk einer festen M., in dessen Zwischenräumen sich eine Fl. befindet.

Als Beispiel eines binären Gemisches wurde das System Agar—Wasser untersucht. Es bildet ein System von zwei Phasen, deren eine fester ist als die andere. Beide bestehen aus Agar und Wasser. Die Zus. der Phasen ist in geringerem Grade von

dem Verhältnis Agar zu W. in der Gesamtmasse, in höherem von der Temperatur abhängig. Das Gleichgewicht stellt sich nur sehr langsam ein. Nach der Phasenregel sollten die beiden Phasen und der Dampf ein monovariantes System bilden, in welchem jede Phase bei konstanter Temperatur eine unveränderliche Zus. besitzt. Es ist aber der Dampfdruck der flüssigen und festen Phase von der Gestalt und Krümmung der Oberflächen abhängig, in denen sie sich berühren. Dadurch erklärt es sich, daſs die Zus. der beiden Phasen auch bei konstanter Temperatur variabel ist. Hierzu kommt noch eine sehr langsame Einstellung des Gleichgewichts. (Proc. Royal Soc. London **66**. 95—109. Cambridge. [25/1.*].) Bodländer.

W. B. Hardy, *Eine vorläufige Untersuchung über die Bedingungen, welche die Beständigkeit nicht umkehrbarer Hydrosole bestimmen.* Als nicht umkehrbare Hydrosole sind die kolloidalen Lsgg. von Metallen und gewissen Metallsulfiden, von Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde und Eiweiſs zu bezeichnen, die durch Erwärmung koagulieren, ohne daſs eine höhere Erwärmung oder Abkühlung das Hydrosol wieder herstellt. Sie bestehen aus festen Stoffen, die in ihren wss. Lsgg. suspendiert sind, und unterscheiden sich dadurch von den eigentlichen Suspensionen, in denen die festen Stoffe in reinem W. schweben. Die Beständigkeit solcher Systeme hängt ab von der Potentialdifferenz zwischen dem festen und fl. Stoffe, durch welche um jedes feste Partikel eine elektrische Doppelschicht gebildet wird. Solche Doppelschichten hemmen nach Dorn die Bewegung, weil dabei elektrische Arbeit geleistet werden muſs, sie wirken also wie eine Vermehrung der Zähigkeit. Die Beständigkeit der kolloidalen Lsg. kann durch Änderung der Potentialdifferenz aufgehoben werden. Wenn der feste Körper gegen das W. negativ ist, wie in den kolloidalen Lsgg. von Gold oder von Mastix, vermindert freie S. die Potentialdifferenz des W. Nach des Vf.'s Ansicht wirkt das Reagens hier direkt auf das W., u. die Koagulationswirkung der Masseneinheit der Substanz variiert direkt mit der Leitfähigkeit der Säure. Dasselbe gilt, wenn freies Alkali zu einem Hydrosol gesetzt wird, in welchem, wie in der kolloidalen Lösung von Eisenhydroxyd, die festen Partikel positiv sind. Es kann aber auch die kolloidale Lösung gestört werden durch Induktionswirkung, die von solchen Ionen ausgeht, deren Ladung der Ladung auf der Oberfläche der festen Teile entgegengesetzt ist. Hier nimmt der Vf. eine direkte Einw. nicht auf das W., sondern auf den kolloidal gelösten Stoff an. Er schlieſst aus seinen Verss., daſs hier die Wertigkeit der wirksamen Ionen einen erheblichen Einfluſs habe, und daſs die Wirkung im Verhältnis der ersten, zweiten, dritten Potenz steht, wenn die Wertigkeit 1, 2 oder 3 ist. Auch wenn ein Salz für sich die Koagulation nicht herbeiführt, kann es die Wirkung einer S. oder einer Base erheblich verstärken. Nach den hier entwickelten Ansichten ist jedes Partikel eines Hydrosols von einer Zone umgeben, in der sich die Komponenten in einem Zustand chemischer Unbeständigkeit befinden. Es scheint, daſs hierin eine Erklärung der starken, katalytischen Wirkung vieler Hydrosole gefunden werden kann. (Proc. Royal Soc. London **66**. 110—25. Cambridge. [25/1.*].) Bodländer.

Gustav Platner, *Die Mechanik der Atome.* Die Gesetze von Dulong u. Petit und von Kopp-Neumann sucht der Vf. auf Grund bestimmter Annahmen über die Attraktion der Atome und Moleküle abzuleiten. Bei chemischen Rkk. zwischen Gasen und Fll. entspricht der Entbindung der Energie eine Abnahme der spezifischen Wärme. Die Theorie der elektrolytischen Dissociation steht nach der Ansicht des Vf.'s mit dem Gesetz von der Erhaltung der Energie im Widerspruch. (Elektrochem. Ztschr. **6**. 236—42. Februar.) Bodländer.

A. Ponsot, *Chemische Reaktionen in einer Lösung; Dampfspannung des Lösungsmittels.* Mit Hilfe von Kreisprozessen beweist der Vf. die folgenden Sätze: Wenn

spontane und begrenzte Rkk. bei konstantem Druck und konstanter Temperatur zwischen gelösten oder gemischten Stoffen erfolgen, beeinflussen sie ein homogenes oder heterogenes System derart, daſs sie die Dampfspannung des Lösungsmittels bis zu einem gewissen Maximalwert erhöhen, wenn das Lösungsmittel an der Rk. nicht teilnimmt, und daſs sie die Dampfspannung eines der reagierenden Stoffe bis zu einem Maximalwert erhöhen, wenn dieser Stoff bei der Reaktion entsteht, oder seine Dampfspannung auf einen Minimalwert erniedrigen, wenn der Stoff bei der Reaktion verbraucht wird. Die Dampfspannung kann durch den osmotischen Druck oder das thermodynamische Potential der Masseneinheit ersetzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 782—85). Bodländer.

Organische Chemie.

W. Gulewitsch, *Krystallographische Untersuchungen einiger Verbindungen von Cholin und Neurin.* (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 513; C. **98**. I. 894 u. Ztschr. physiol. Ch. **25**. 175; C. **98**. II. 1184.) Vf. arbeitete unter Wernadsky's Leitung mit Verbb. von synthetisch dargestelltem Cholin, (N—OH—$(CH_3)_3$—$CH_2\cdot CH_2\cdot$OH) und Neurin, (N—OH—$(CH_3)_3$—$CH_2 : CH_2$). 1. *Cholinplatinchlorid*, $(C_5H_{14}NOCl)_2 + PtCl_4$. Aus wss. Lsgg. groſse prachtvolle, orangerote, sechsseitige Tafeln und Prismen, blätter- und tafelförmige Rhomben, sowie Nadeln. Aus alkoholhaltigen Lsgg. Oktaeder. Die ersten Krystalle sind monoklin, bei den Nadeln ist die c-Axe verlängert. 1,1439 : 1 : 0,6826, ac = 94° 24½′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {010}, positive Doppelbrechung. Unter dem Mikroskop sieht man, daſs sich aus h. wss. Lsgg. zunächst wahrscheinlich rhombische Nadeln abscheiden, die sich bald in eine andere Modifikation umwandeln. Reusch hatte (Med.-chem. Unters., herausg. von Dr. Hoppe-Seyler, **1867**. 2. Heft. 222) wahrscheinlich dem triklinen Systeme angehörige Krystalle vor sich, während nach Schall (Z. physik. Ch. **15**. 149; Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1829) aus verd. A. wasserhaltige reguläre Oktaeder resultieren. — 2. *Cholingoldchlorid*, $C_5H_{14}NOCl + AuCl_3$. Schöne pomeranzengelbe Nadeln. Triklin, 0,7523 : 1 : 0,7601, bc = 89° 55,5′, ac = 109° 39′, ab = 89° 45,5′. Tafeln nach {010}, seltener nach {3$\bar{1}$3}, resp. {001}. Aus h. wss. Lsgg. scheiden sich zuerst verlängerte Prismen aus, die bald in eine andere, von der ersten auch unabhängig entstehende Modifikation von schiefen Tafeln übergehen, welche zweifellos mit den makroskopisch untersuchten Krystallen identisch sind. — 3. *Cholinquecksilberchlorid*, $C_5H_{14}NOCl + 6HgCl_2$. Bisweilen in Nadeln und Trichiten, meist aber in kurzen, farblosen durchsichtigen Prismen, die der rhombischen Hemiëdrie des hexagonalen Systems angehören. a : c = 1 : 2,1986. Negative Doppelbrechung. — 4. *Neurinpikrat*, $C_6H_2(NO_2)_3$—O—$N(CH_3)_3(CH : CH_2)$. Federartig gruppierte, goldgelbe, sehr zerbrechliche Nadeln, die sich unter dem Mikroskop als parallele Aggregate dünner, schiefer Tafeln herausstellen. — 5. *Neurinplatinchlorid*, $(C_5H_{12}NCl)_2 + PtCl_4$. Regulär (Oktaeder mit Würfel), mitunter tafelförmig. — 6. *Neuringoldchlorid*, $C_5H_{12}ClN + AuCl_3$, goldgelbe Nadeln, die sich u. Mikr. als aus sehr dünnen Tafeln zusammengesetzt erweisen. — 7. *Neurinquecksilberchlorid*, $C_5H_{12}NCl + 6HgCl_2$. Kleine, farblose, matte, sehr zerbrechliche trikline Tafeln. 1,7167 : 1 : 1,6008, bc = 81° 5′, ac = 95° 10′, ab = 85° 37′. (Bull. de la Soc. Impér. des Naturalistes de Moscou. **1898**. 329—49.; Z. Krystall. **32**. 418—23. Ref. Worobieff.) Hazard.

W. Wernadsky, *Krystallographische Untersuchung der p-Pseudopropylnaphtensäure (p-Pseudopropylcyklohexancarbonsäure*, $C_6H_{10}(C_3H_7)CO_2H$. W. Markownikoff Darsteller. F. 94—95°. Krystalle aus PAe. Monoklin, 1,8946 : 1 : 0,7836, ac = 111° 49½′. Beobachtet: {110}, {001}, {111}. Groſse, bisweilen nach {110} tafelförmige Krystalle, welche tadellose Reflexe geben. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 53.; Z. Kystall. **32**. 432. Ref. Worobieff.) Hazard.

W. Tarassenko, *Krystallographische Untersuchung des Trimesinsäureäthyläthers*, $C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. REFORMATSKY Darsteller. F. 134°. Grofse Krystalle aus Bzl., Nadeln aus A. Hexagonal, a : c = 1 : 1,8248. Beobachtet: {10$\bar{1}$1}, {0001}, {10$\bar{1}$0}. Bipyramidale oder dünnprismatische (bisweilen hemimorph!) Krystalle mit ziemlich vollkommener Spaltbarkeit nach {0001} und negativer Doppelbrechung. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 283—85; Z. Krystall. **32**. 432. Ref. WOROBIEFF.) HAZARD.

Fürst B. Galitzin und J. Wilip, *Untersuchungen über das Brechungsverhältnis des Methyläthers in der Nähe des kritischen Punktes.* Es sollte durch direkte Messungen festgestellt werden, ob in der Nähe des kritischen Punktes das Brechungsvermögen der flüssigen und der gasförmigen Phase gleich werden. Die Bestimmung des Brechungsvermögens erfolgte nach der Linsenmethode, bei der das die Fl. enthaltende Rohr selbst als Cylinderlinse diente, und nach der Prismenmethode, bei welcher sich im Inneren des Versuchsrohres ein kleines, sehr spitzwinkeliges Prisma befindet, dessen ein Fläche der Röhrenwand parallel geht. Die Linsenmethode erwies sich als besonders gut geeignet. Sie ergab für die kritische Temperatur des Äthyläthers den Wert 193,7—193,8° in guter Übereinstimmung mit den aus dem Gang der Isothermen-, resp. der Dichtebestimmungen ermittelten Werte. Für genaue Bestimmungen ist die Anwendung eines guten Thermostaten und einer energischen Durchmischung der verschiedenen Substanzschichten, am besten mittels eines elektromagnetischen Rührers, nötig. Wenn nicht ordentlich durchgemischt wird, so kann man aus dem Verschwinden des Meniskus noch keineswegs auf die Gleichheit der Dichten in den verschiedenen Teilen des Versuchsrohres schliefsen, weil selbst oberhalb der kritischen Temperatur die Substanzen unter Umständen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck in allen Teilen des Rohres in verschiedenen Schichten verschiedene Dichte haben kann. Die gröfsten Dichteänderungen von etwa 35% fanden sich bei der kritischen Temperatur und soche von 14% noch 5° oberhalb der kritischen Temperatur. Diese Dichteunterschiede können nicht durch Verunreinigungen bedingt sein. Sie beruhen vielmehr wahrscheinlich darauf, dafs infolge von Siedeverzügen auch oberhalb des kritischen Punktes die flüssige Phase bestehen kann.

Bei guter Durchrührung der Schichten ist der Brechungsexponent für dieselbe Phase in allen Schichten identisch und unabhängig vom gesamten von der Substanz eingenommenen Volum, wenn die Substanz unter dem Druck der gesättigten Dämpfe steht. Ist das Rohr mit einer homogenen Substanz gefüllt, so ist der Brechungsexponent nur eine Funktion des gesamten Volums und vollständig unabhängig von der Temperatur. Die LORENTZ'sche Formel stellt die Beziehung zwischen Brechungsexponent und Volum für ein sehr weites Temperaturintervall und zugleich für den flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand sehr gut dar. Es ist $C = \frac{x^2 - 1}{x^2 + 2} \cdot v = 0{,}3025$. Werden die Substanzen nicht durchgerührt, so kann man annehmen, dafs wenige Grade unterhalb der kritischen Temperatur der Brechungsexponent für dieselbe Phase in den verschiedenen Schichten denselben Wert behält. In der nächsten Nähe der kritischen Temperatur werden aber die Werte in den unteren Schichten gröfser. Oberhalb der kritischen Temperatur ist der Mittelwert des Brechungsindex der verschiedenen Schichten bei unterlassener Rührung gleich demjenigen Wert des Brechungsexponenten, welcher dem gesamten vom Stoff eingenommenen Volum entspricht. (Bull. Acad. St. Pétersb. [5] **11**. 117—96. Oktober 1899.) BODLÄNDER.

Richard Kudernatsch, *Über Hexaäthylidentetramin.* Bekannt ist bis jetzt nur das Tetramin des Formaldehyds. Indem Vf. 20 g Aldehydammoniak mit 100 ccm 20%ig. wss. Ammoniak auf 140—150° erhitzte, erhielt er *Hexaäthylidentetramin*, $C_{12}H_{24}N_4$, welches sich beim Eindampfen der Lsg. des Reaktionsprod. als Krystall-

kuchen abschied. — Die monoklinen Säulen, F. 96°, enthalten 6 Mol. H_2O, das beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure weggeht, ll. in h. W., A., Aceton, wl. in Chlf. u. Bzl., unl. in Ä.; die wasserfreie Verb., F. 102°, ist l. in Ä. Der neue Körper wird im Gegensatz zum Hexamethylentetramin durch verd. S. u. Alkalien nicht zers. und ist viel weniger reaktionsfähig als dieses. Durch Benzoylchlorid wird er nicht angegriffen, die Einw. von Jodmethyl und Kaliumcarbonat giebt eine Verb. $C_{12}H_{24}N_4CH_3J$ (?), u. die Halogenadditionsprodd. sind wenig beständig und enthalten mehr Halogen. Bromderivat I. $C_{12}H_{24}N_4Br_6$, ziegelrote M., Bromderivat II. $C_{12}H_{24}N_4Br_4$, aus vorigem beim Stehen über Ätzkali, beide ll. in A., wl. in W. Die *Salze* des Hexaäthylidentetramins enthalten 3 Mol. Säure. — $C_{12}H_{24}N_4 \cdot 3HCl$, Säulen über 250° zers. — $2[C_{12}H_{24}N_4 \cdot 3HCl]3PtCl_4$ orangefarbene kurze Krystalle, ll. in W., unl. in A. u. Ä., bei 200° zers. — $C_{12}H_{24}N_4 \cdot 3HBr$ durch Kochen des Bromderivats II. mit A., weißer Nd., bei 244° zers.

Durch *salpetrige Säure* wird das Hexaäthylidentetramin völlig zerlegt. Es gelang, dabei eine Verb. $C_{19}H_{28}N_{11}O_8$ (?) zu isolieren; F. 212° unter Zers., swl. in Bzl., wl. in Chlf. Die Verb. giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosork. u. wird durch S. fast vollständig zers. (Monatshefte f. Chemie **21**. 137—47. 15/3. [4/1.] Chem. Lab. d. Univ. Graz.) RUFF.

William Mac Pherson u. **Robert Fischer**, *Die Einwirkung von α-acylierten Phenylhydrazinen auf die Chlorderivate der Chinone.* (Vorläufige Mitteilung.) Während unsymmetrische acylierte Phenylhydrazine sich mit den Chinonen in normaler Weise zu Hydrazonen kondensieren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2414; C. **95**. II. 1079), bilden dieselben mit den Chlorderivaten der Chinone *Hydrazinverbindungen*; so entsteht aus *Trichlorbenzochinon* und α-Benzoylphenylhydrazin nach der Gleichung:

$$C_6Cl_3O_2H + HNH \cdot N(C_7H_5O)C_6H_5 = C_6Cl_3O_2 \cdot NH \cdot N(C_7H_5O)C_6H_5 + H_2$$

α-Benzoylphenylhydrazinotrichlorchinon, $C_{19}H_{11}N_2O_3Cl_3$, während die beiden Wasserstoffatome durch die oxydierende Wirkung eines zweiten Chinonmoleküls entfernt werden. Glänzend rote Prismen, ll. in h. Bzl. und A., wl. in Lg., unl. in Eg. und verd. Natronlauge. F. 158,5°. Reagiert mit weiterem Phenylhydrazin, wie Benzochinon, d. h. unter Zers. und Gasentw. Beim Lösen in konz. H_2SO_4 oder alkoh. KOH wird die Benzoylgruppe abgespalten, und es entsteht eine noch nicht näher untersuchte Verb. vom F. 198°. *Tetrachlorchinon* giebt mit α-Benzoylphenylhydrazin unter Entw. von Salzsäure dieselbe Hydrazinverb., wie das Trichlorchinon. — Vff. suchen, zu Hydrazonen der Chlorchinone zu gelangen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 141—44. März. [29/1.] Ohio Univ.) RUFF.

F. S. Hollis, *Das symmetrische Chlorid der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure.* Im ersten Teil seiner Arbeit untersucht Vf. die Bedingungen der Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure, die man am vorteilhaftesten wählt, je nachdem man das *unsymmetrische* oder *symmetrische Chlorid* darstellen will. Ersteres erhält man durch vierstündiges Erhitzen des Kaliumsalzes mit 2,5 Mol. gepulvertem Pentachlorid auf 150° am Rückflußkühlrohr. Dann wird das Phosphoroxychlorid abdestilliert und der Rückstand mit k. W. gewaschen. Zur Darst. des symmetrischen Chlorids wird das trockene Kaliumsalz mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid zusammengerieben und die Erhitzung unterbrochen, sobald die Rk. beginnt. Nach 10 Minuten wird mit W. gewaschen, in Chlf. gel., die Lsg. mit Chlorcalcium getrocknet u. stehen gelassen. Beim Verdunsten des Chlf. erhält man so Krystalle des symmetrischen Prod. Monokline Krystalle vom F. 94°.

Im zweiten Teil wird die Einw. von Bzl. und Aluminiumchlorid auf die beiden Chloride untersucht, um zu entscheiden, ob so zwei Reihen von Derivaten erhalten werden. Aus den beiden analogen Chloriden der o-Sulfobenzoësäure ist nämlich

früher nur ein und dasselbe Prod. erhalten worden. Dies ist auch hier der Fall. Beide Male entsteht *p-Nitro-o-benzoylbenzolsulfochlorid*. Man l. das Chlorid (20 g) in Bzl. (100 ccm) und erwärmt mit Aluminiumchlorid (10 g) bis zum Beginn der Rk. Dann wird mit sehr verd. Salzsäure geschüttelt u. das suspendierte Prod. abfiltriert. Eine weitere Menge wird beim Eindampfen des Bzls. erhalten. Monokline, rhomboëdrische Krystalle aus Bzl. + Ä., F. 177°. Da für die beiden Chloride die Formeln I. und II. angenommen werden müssen:

I. $C_6H_3(NO_2)<^{CCl_2}_{SO_2}>O$ II. $C_6H_3(NO_2)<^{COCl}_{SO_2Cl}$,

so kann die vorliegende Verb. folgende beiden Konstitutionen haben:

III. $C_6H_3(NO_2)<^{C<^{C_6H_5}_{Cl}}_{SO_2}>O$ IV. $C_6H_3(NO_2)<^{COC_6H_5}_{SO_2Cl}$.

Beim Kochen mit verd. oder konz. Salzsäure, verd. Schwefelsäure, W. oder A. entsteht immer *p-Nitro-o-benzoylbenzolsulfosäure*. Das Bariumsalz dieser Säure, $(C_{13}H_8O_6NS)_2Ba$, wurde je nach den Krystallisationsbedingungen mit sehr verschiedenem Krystallwassergehalt erhalten. Es enthielt 3, $3^1/_2$, 6 oder 7 Mol. W. Aus diesem Salz wurden folgende Salze dargestellt: Natriumsalz, $(C_{13}H_8O_6NS)Na + H_2O$. Weifse, anscheinend monokline Krystalle. — Kaliumsalz, $(C_{13}H_8O_6NS)K$. Feine, weifse Nadeln. — Magnesiumsalz, $(C_{13}H_8O_6NS)_2Mg + 9^1/_2 H_2O$. Monokline Tafeln. — Calciumsalz, $(C_{13}H_8O_6NS)_2Ca + 3H_2O$. Dünne Platten. — Bleisalz, $(C_{13}H_8O_6NS)_2Pb + 5^1/_2 H_2O$. Monokline Tafeln. Behandelt man das Natriumsalz mit Phosphorpentachlorid, so entsteht wieder das gleiche p-Nitro-o-benzoylbenzolsulfochlorid neben einem Prod. vom F. 240—245°, das unl. in Bzl. ist. Erhitzt man das Chlorid $2^1/_2$ Stdn. mit konz. Ammoniak im Rohr auf 100°, so entsteht *p-Nitro-o-benzoylbenzolsulfosäurelaktim*, $C_6H_3(NO_2)<^{C-C_6H_5}_{SO_2}>N$. Körniges Pulver vom F. 234°, unl. in W., wl. in A., ll. in Bzl. Bei weiterem Erhitzen mit Ammoniak liefert es ein rotes, amorphes Prod. vom F. 275°. Dasselbe ist stickstoffreicher als das Laktim, konnte aber weder krystallisiert erhalten, noch näher aufgeklärt werden. Erhitzt man das Laktim mit verd. Salzsäure im Rohr etwa 5 Stdn. auf 150—175°, so bildet sich das Ammoniumsalz der Nitrobenzoylbenzolsulfosäure, $C_6H_5CO \cdot C_6H_3(NO_2)SO_2ONH_4$. Gelbes, krystallinisches Pulver. (Amer. Chem. J. 23. 233—55. März.) Posner.

W. R. Orndorff u. **D. A. Morton**, *Anethol und seine Isomeren*. Das für diese Verss. verwendete Anethol war aufserordentlich rein. Es hatte in diesem Zustande den F. 22,5° und Kp_{751}. 233,6°. Es wird am besten durch Krystallisation aus A. gereinigt und bildet dünne, rechtwinklige Platten. Bei längerem Erhitzen erniedrigt sich der F. des Anethols infolge von Polymerisation (B. von Isoanethol). Eine konz. Lsg. von Jod in Aceton oder in Jodkaliumlsg. wirkt momentan auf Anethol ein und verwandelt es in das polymere Anisoin. Auch beim Stehen oder Erhitzen von Anethol mit Jod wird dieselbe Umwandlung bewirkt, dagegen zeigt eine Lsg. von Jod in A. keine Einw. Mit Salzsäuregas bildet Anethol das schon bekannte *Hydrochlorid*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$, und zwar absorbiert Anethol nur die dieser Formel entsprechende Menge HCl. Das Hydrochlorid ist unbeständig. Es giebt bei gewöhnlicher Temperatur dauernd Chlorwasserstoff ab, und zwar anscheinend ebenso, wie beim Erhitzen unter B. von Isoanethol. Mit alkoh. Kalilauge bildet es Isoanethol, festes Metanethol und das unten beschriebene A.-Additionsprod. Für Anetholdibromid, Bromanetholdibromid, Anetholnitrosit u. dessen Anhydrid, sowie Anetholnitrosochlorid finden die Vff. die bisherigen Angaben bestätigt.

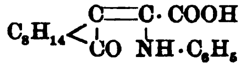
Destilliert man Anisoin, so beobachtet man hauptsächlich drei Fraktionen. Die vom Kp. 175° wird als p-Kresolmethyläther identifiziert, die zweite vom Kp. 228—232° ist das sogen. *flüssige Metanethol* und die dritte vom Kp. über 360° ist Isoanethol. Reinigt man das flüssige Metanethol durch Dest. unter vermindertem Druck und schliefslich durch Krystallisation des erstarrten Prod., so erhält man ein Präparat vom F. 22,5°, und bei genauer Unters. erwies sich dasselbe als absolut identisch mit Anethol, so dafs demnach das sogen. flüssige Metanethol aus der Litteratur zu streichen ist. Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf Anetholhydrochlorid bildet sich, wie schon erwähnt, ein *Alkoholadditionsprodukt*. Dasselbe geht mit Wasserdampf über u. wird so rein erhalten. Es hat die Zus. $C_{10}H_{12}O \cdot C_2H_5OH$. Dünnes, farbloses Öl, leichter als W., von pfefferminzartigem Geruch. Beim Destillieren zers. es sich in A., Anethol und festes Metanethol. Anethol liefert auch ein *Hydrobromid*, $C_{10}H_{12}OHBr$, das dem Hydrochlorid analog ist. Es bildet ein schweres Öl. Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Anethol, Verdünnen, Sättigen mit Kalk u. Eindampfen der filtrierten Lsg. erhält man ein Kalksalz von der Zus. $(C_{10}H_{11}OSO_3)_2Ca$. Wahrscheinlich entspricht es der *Sulfanethinsäure* von GERHARDT (J. pr. Chem. **36**. 275). Durch Reduktion von Anethol mit Natrium in alkoh. Lsg. entsteht *p-Propylanisol*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$. Öl vom Kp_{758}. 213,5°. *Anisoin* wird am besten erhalten, wenn man zu einer Lsg. von Anethol in Aceton so viel Jod giebt, als sich auflöst, einige Minuten kocht und mit Zinkstaub entfärbt. (Amer. Chem. J. **23**. 181—202. März. [Dez. 1899.] Cornell Univ. Ithaka.) POSNER.

Paul Cohn, *Über die Einwirkung von Menthol auf Acetessigester.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach PETERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3323) entstehen beim Erhitzen von Acetessigester mit AA. die den betreffenden AA. entsprechenden Ester der Acetessigsäure unter gleichzeitigem Austritt von Äthylalkohol. Dementsprechend erhielt Vf. auch mit *Menthol*, einem sekundären A. *Acetessigmenthylester*, $CH_3 \cdot C(OH) = CH \cdot COO(C_{10}H_{20}O)_2$. Nadeln; F. 30—32°; Kp_{11}. 145°; $[\alpha]_D = -56,6°$ $d^{15} = 0,986$), unl. in W., ll. in Ä., A., Chlf., wird durch Alkal. und verd. S. in der Wärme leicht verseift. — Hydrazid, $C_{20}H_{30}O_2N_2$, aus vorigem durch Zusammenschmelzen mit Phenylhydrazin, rhombische Krystalle, F. 81—83°, zers. sich beim Stehen an der Luft, ll. in A., Ä., unl. in W. — Vf. beabsichtigt, das Verhalten des Esters gegen Hydroxylamin, Blausäure etc. weiter zu studieren. (Monatshefte f. Chemie **21**. 200 bis 204. 15/3. [11/1.] Wien. Lab. von Prof. LIPPMANN.) RUFF.

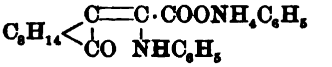
Herman C. Cooper, *Stereoisomere und racemische Verbindungen.* Die Möglichkeit eines Unterschiedes in der Löslichkeit zweier optischer Isomeren in einem aktiven Lösungsmittel ist schon von PASTEUR erkannt worden. Verss. zur Entscheidung dieser Frage zeigten meist, dafs ein solcher Unterschied nicht vorhanden ist; nur in einem Falle (KIPPING und POPE, Proceedings Chem. Soc. **15**. 113; C. **98**. II. 4) wurde ein anscheinend bejahendes Resultat erhalten. Vf. untersucht die Löslichkeit der beiden aktiven *Natriumhydrotartrate* in einer wss. Lsg. von Dextrose, findet aber die beiden Löslichkeitskurven völlig identisch. Auch *Natriumammoniumtartrat* verhält sich anscheinend ebenso. Natriumhydrotartrat zers. sich bei 234°, das Racemat bei 219° und ein Gemisch gleicher Mengen der beiden optischen Antipoden bei 222°. Ein Gemisch gleicher Teile beider aktiven *Carvoxime* schmilzt bei derselben Temperatur, wie das inaktive Oxim, nämlich bei 93°. - Mischt man gleiche Mengen der beiden aktiven Natriumhydrotartrate in wss. Lsg., so erscheint ein Nd. des Racemats, der erst bei dessen Lösungstemperatur wieder verschwindet. Ein Gemisch der beiden Carvoxime in wss. A. giebt keinen Nd., aber ein solches Gemisch zeigt die gleiche Löslichkeit, wie racemisches Oxim. Zum Schlufs kündigt der Vf. einige Verss. über partielle Racemie an. (Amer. Chem. J. **23**. 255—61. März. Univ. of Chicago. Kent Chem. Lab.) POSNER.

J. Bishop Tingle u. **Alfred Tingle**, *Kondensationsverbindungen von Aminen und Campheroxalsäure. Fünfte Mitteilung. Über die Reaktion zwischen Oxalsäureäthylester und Campher.* In der vorhergehenden Arbeit (Amer. Chem. J. **21**. 238; C. **99**. I. 984) haben die Vff. drei Verbb. aus Anilin u. Campheroxalsäure erhalten, welchen folgende Formeln zuerteilt wurden:

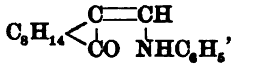
I.



II.

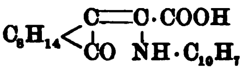


III.

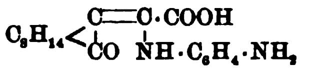


nämlich Phenylcamphoformenamincarbonsäure (I.), deren Anilinsalz (II.) u. Phenylcamphoformenamin (III.). Es sind nun andere ähnliche Kondensationsverbb. mit verschiedenen aliphatischen und aromatischen Aminen dargestellt worden, welche die obigen Formeln stützen. Mit α- und β-Naphtylamin entstehen I. ganz analoge Verbb. von der Zus. IV. o-Phenylendiamin liefert mit Campheroxalsäure als inter-

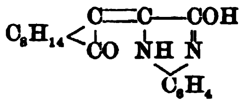
IV.



V.

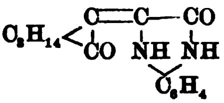


VI.

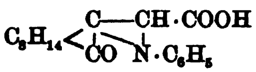


mediäres Prod. jedenfalls zunächst die analoge Verb. V., die unter weiterer Wasserabspaltung das Chinoxalinderivat VI. oder dessen tautomere Form VII. liefert. Mit Semicarbazid giebt das Kaliumsalz der Campheroxalsäure zwei Verbb., die vorläufig

VII.



VIII.



einfach als α- u. β-Semicarbazon der Campheroxalsäure bezeichnet werden. Campheroxalsäureester kondensiert sich auch mit Ammoniak, Methylamin und Äthylamin, aber die Prodd. entsprechen dem Typus der Formel II. Mit Äthylanilin, Dimethylanilin, m- und p-Phenylendiamin, sowie mit Harnstoff kondensieren sich weder das Kaliumsalz, noch der Äthylester der Campheroxalsäure, letzterer auch nicht mit Dimethylamin und α-Naphtylamin. Eine sichere Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln für Phenylcamphoformenamincarbonsäure I. und VIII. konnte noch nicht getroffen werden.

α-Naphtylcamphoformenamincarbonsäure, $C_{22}H_{23}O_3N$ (IV.). 1 Mol. Campheroxalsäure, $^1/_2$ Mol. α-Naphtylamin und 1 Mol. Natriumhydrat werden mit 50 ccm A. 4 Stdn. unter Druck auf 100° erhitzt. Der A. wird verjagt, der Rückstand mit W. und verd. Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Prismen aus Bzl. (mit $^1/_2$ Mol. C_6H_6), F. 170° unter Zers. *β-Naphtylcamphoformenamincarbonsäure* wird ganz analog dargestellt. Nadeln aus Toluol, F. 173° unter Zers. *Verbindung* $C_{18}H_{20}O_2N_2$ (VI. oder VII.) wird in gleicher Weise mit o-Phenylendiamin erhalten. Nadeln aus Bzl., F. 246°, wl. in h. W. Färbt ungebeizte Baumwolle hellgelb. *Verbindungen* $C_{13}H_{19}O_4N_3$. 4,4 g salzsaures Semicarbazid, 4,4 g Campheroxalsäure u. 3,4 g Kaliumhydrat werden mit 50 ccm A. auf 100° erhitzt. *β-Verbindung* fällt beim Ansäuern als Nd. aus, unl. in Ä. Nadeln aus Eg. + A., F. 209—210° unter Zers. Die *α-Verbindung* wird durch Ausäthern erhalten. Nadeln aus Aceton, F. 218° unter Zers. Beide Verbb. haben die gleiche Zus. Die in der früheren Arbeit (l. c.) beschriebene Phenylcamphoformenamincarbonsäure läßt sich nicht esterifizieren, doch läßt sie sich durch Verseifen des auf anderem Wege (s. weiter unten) gewonnenen Esters zurückerhalten. *Phenylcamphoformenamincarbonsäureäthylester*, $C_{20}H_{25}O_3N$,

entsteht aus Campheroxalsäureester (2,5 g), Anilinchlorhydrat (2,6 g) und Kaliumhydrat (1 g) in alkoh. Lsg. bei 100°. Mikroskopische Nadeln aus Bzl., F. 158—160° unter Zers. *β-Naphtylcamphoformenamincarbonsäureäthylester*, $C_{24}H_{27}O_3N$, entsteht analog. Mikroskopische Nadeln, F. 174° unter Zers. *Semicarbazylcamphoformencarbonsäureester*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}C\cdot COOC_2H_5 \\ CO \quad NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}$, entsteht aus Campheroxalsäureester mit 3 Mol. salzsaurem Semicarbazid, 3,5 Mol. Kaliumacetat und A. bei 100° oder auch nach langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur; ll. in Chlf. u. Ä., wl. in Lg. Nadeln aus Essigester, F. 202°. Mit o-Phenylendiamin entsteht aus Campheroxalsäureester dieselbe Verb. wie aus dem Kaliumsalz. (Amer. Chem. J. **23**. 214—30. März. LEWIS' Inst. Chicago und Univ. of Wisconsin. Madison.) POSNER.

H. Erdmann, *Über das Verhalten der Geruchsstoffe gegen flüssige Luft.* Vf. ist zu der Meinung gekommen, dafs das Verdampfungsvermögen der Riechstoffe nicht so sehr von ihrer Dampftension, als vielmehr von ihrer spezifischen Löslichkeit in Luft abhängig ist. Da nach Verss. von HANNAY und HOGARTH (Chem. News **41**. 103) das Lösungsvermögen einer Fl. für flüchtige oder nicht flüchtige Körper sich auch bei dem aus der Fl. entstehenden Gas wiederfindet, hat Vf. die Löslichkeit von *Citral*, *Rosenöl* und *Jonon* in flüssiger Luft geprüft und gefunden, dafs diese sich im Gegensatz zu der Unlöslichkeit sonst ll. Stoffe (Ä., W., A.) in flüssiger Luft bei —190° deutlich lösen. (J. pr. Chem. [2] **61**. 225—26. 17/3. Halle a/S. Unterrichtslab. für angew. Chemie.) RASSOW.

G. Blanc, *Über die Konstitution der Isolauronsäure.* Die früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 830; C. **99**. II. 871) ermittelte Konstitutionsformeln der Isolauronsäure und der Dihydroisolauronsäure werden durch folgende Rkk. bestätigt: Bei der Oxydation der Dihydroisolauronsäure mit Na-Hypobromit in verd. Lsg. entsteht die *Säure* $C_9H_{14}O_6 = CO_2H\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$, harte Prismen, F. 167—168°, wl. in W., welche unter Abspaltung von CO_2 in *α-α-Dimethyladipinsäure*, $CO_2H\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 840—41. [26/3.*] Paris. Fakultät der Wissenschaften.) HESSE.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle.* Basilicumöl. Im Jahresbericht des botanischen Gartens in Buitenzorg (Java) für 1898, S. 28, wird über zwei verschiedene Basilicumöle berichtet: Das Öl einer grofsblätterigen Varietät von Ocimum Basilicum (genannt „Selasih Mekah" (Ausbeute 0,18—0,32%) hatte D^{26}. 0,90, optische Drehung —15,25° bis —18° und enthielt 30—40% *Eugenol* und einen bei ca. 190° sd. angenehm riechenden Körper. Das Öl der zweiten Varietät (Ausbeute 0,2%) roch nach Fenchel und enthielt hauptsächlich *Methylchavicol;* D^{25}. 0,948, Kp. 214—218° in der Hauptsache.

Citronellöl. Die im vorhergehenden Bericht (Oktober **1899**; C. **99**. II. 879) erwähnte feinere, auf Java destillierte Qualität „Maha pangiri" (D. bis 0,894, *α* bis —3°) ist jetzt gleichfalls untersucht worden und enthält ca. 30—40% *Geraniol*, 50 bis 55% *Citronellal* und nur ca. 1% *Methylchavicol.*

Süfses Orangenschalenöl enthält *Anthranilsäuremethylester*, was PARRY (Chemist and Druggist **56**. 462) schon wahrscheinlich gemacht hat.

Citronenöl. Die WALTHER'sche Citralbestimmungsmethode (Pharm. Centr.-H. **40**. 621; C. **99**. II. 942) giebt keine genauen Resultate u. ist daher unbrauchbar. — PARRY (Chemist and Druggist **56**. 376) destilliert behufs Ermittelung des Citralgehaltes von 200 ccm Citronenöl im Vakuum bei ca. 15 mm Druck 175 ccm ab und behandelt 10 ccm des Rückstandes, welcher fast alles Citral enthalten soll, mit einer Lsg. von 5 g Cyanessigsäure u. 5 g NaOH in 30 ccm W. in einem kleinen Cassiaölkölbchen. Das Citral geht als Citralidencyanessigsäure in Lsg., der nicht in Lsg.

gegangene Teil des Rückstandes wird an der Skala abgelesen. Das, was an 10 ccm fehlt, ist Citral. — Auch die Citral-, bezw. Aldehydbestimmungsmethode mit Kaliumdisulfit nach SOLDAINI u. BERTÉ (Boll. Chim. Farm. **38**. 537; C. **99**. II. 849) giebt keine absolut richtigen Zahlen.

Eucalyptusöle. BAKER (Proceedings of the Linnean Soc. of New South Wales **1899**. part. 2. 292) berichtet über drei neue australische Eucalyptusöle: 1. Öl von Eucalyptus Smithii (Ausbeute ca. 1,35%) enthält über 70% Eucalyptol und ev. d-Pinen. — 2. Öl von Eucalyptus Dawsoni, genannt „Slaty Gum" (früher für eine Varietät von E. polyanthema gehalten), D^{15}. 0,9414, enthält kein *Cineol*, sondern viel Phellandren und hauptsächlich ein Sesquiterpen (?). Ausbeute 0,172%. — 3. Öl von Eucalyptus camphora („Sallow" oder „Swamp Gum" genannt) von D. 0,916 enthält Pinen, Cineol und viel kryst. *Eudesmol* in der bei 280—290° sd. Fraktion. Ausbeute 0,4%. — SMITH (Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of New South Wales **33**. 86) hat das Eudesmol in verschiedenen Eucalyptusarten (E. goniocalyx, Smithii, camphora, stricta, eläophora, macrorrhyncha und piperita) aufgefunden. In gröſserer Menge wurde es durch freiwilliges Auskrystallisieren des durch fraktionierte Dest. von den bis 190° sd. Anteilen befreiten Öles von E. macrorrhyncha erhalten. Seidenglänzende Nadeln aus A. und etwas W., F. 79—80°, unl. in W., l. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht sublimierbar u. optisch inaktiv. Zus. $C_{10}H_{16}O$. Giebt mit konz. k. HNO_3 ein *Dinitroprodukt*, $C_{10}H_{14}(NO_2)_2O$, vom F. 90°, mit Brom in k. Eg. ein *Dibromid*, $C_{10}H_{16}Br_2O$, plastische M. vom F. 55—56°, und mit verd. HNO_3 oxydiert eine bei 165—166° schm. *Säure* (i-Camphoronsäure?). Eudesmol ist vielleicht ein Zwischenprod. bei der B. des Cineols in den Blättern.

Löffelkrautöl, aus einjährigem, frischem, möglichst zerkleinertem Kraut ohne Zusatz von weiſsem Senf destilliert (vergl. GADAMER, Arch. der Pharm. **237**. 92; C. **99**. I. 885). Ausbeute 0,04%. Das Öl hat D. 0,933—0,950, $[\alpha]_D = +52° 38'$ bis $+54° 38'$.

Sadebaumöl. Aus der zwischen 220—250° sd. Fraktion des verseiften Öles wurde durch Schütteln mit Natriumdisulfit eine krystallinische Verb. erhalten, welche, mit Sodalsg. zers., ein leichtflüssiges *Öl* (*Aldehyd* oder *Keton*) lieferte, das einen entfernt an Cuminaldehyd erinnernden Geruch besaſs. Kp_{20}. 127—129°, D^{16}. 0,9163, $[\alpha]_D = +11° 40'$. Phenylhydrazon, F. 40—45°, leicht zersetzlich, Oxim; F. 85°, Blätter aus verd. A.

Ostindisches Sandelholzöl. *Santalol* soll nach PARRY (Chemist and Druggist **55**. 1023) ein in Nadeln krystallisierendes *Phenylurethan*, $C_6H_5NH-CO-OC_{15}H_{25}$, vom F. 237° bilden. Möglicherweise liegt hier jedoch Phenylharnstoff (F. 235°) vor. — Beim Verseifen eines mit Essigsäureanhydrid acetylierten Santalols, welches durch seinen Phtalsäureester hindurch gereinigt worden war, wurde ein Gehalt von 103,5% Santalylacetat gefunden, was vermuten läſst, daſs die für Santalol angenommene Formel $C_{15}H_{26}O$ nicht richtig ist.

Vetiveröl. Im Destillationsw. dieses Öles wurden CH_3OH, *Furfurol* u. *Diacetyl* aufgefunden. Der sichere Nachweis des Diacetyls, dessen Ggw. in Nelken- und Kümmelölwässern früher (l. c.) schon wahrscheinlich gemacht worden war, ist durch neuere Unterss. erbracht worden (Darst. des entsprechenden Hydrazons, Oxims, Umwandlung in Trimethylglyoxalin), und die Anwesenheit dieses Körpers in den erwähnten Wässern hierdurch positiv bewiesen. — *Salicylsäuremethylester*. Aus dem Bericht des botanischen Gartens in Buitenzorg (1898) führt die Firma eine groſse Anzahl von Pflanzen an, welche diesen Ester enthalten.

Wartaraöl. Die Früchte dieser Droge sind ziemlich sicher mit den Früchten von Xanthoxylum alatum R. und Xanthox. acanthopodium D. C. identisch. Das aus ihnen destillierte, nach Coriander riechende Öl (Ausbeute ca. 2%) hat D. 0,8714,

$[\alpha]_D = +6^\circ 31'$, eine Verseifungszahl 27 und siedet bei 14 mm von 65—130°. Es enthält *Dipenten* u. *Rechtslinalool*. (Geschäftsbericht April **1900**.) v. Soden.

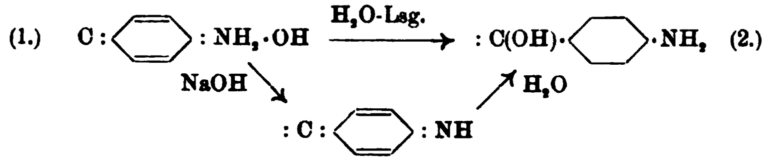
A. Hantzsch, *Zur Kenntnis der Salze u. Basen aus Triphenylmethanfarbstoffen.* Im Anschluſs an die Arbeit von Hantzsch u. Osswald (S. 595) hat Vf. die *sauren echten Farbsalze* und die *Carbinolsalze der Triphenylmethanreihe* untersucht, die bis dahin nur in Lsg. bekannt waren. Die sauren Chlorhydrate aus der Reihe des *Hexamethylvioletts* verlieren beim Trocknen sehr leicht Salzsäure unter Farbenumschlag von gelblich in grün und schlieſslich blau. Die Bromhydrate sind beständiger. *Tribromhydrat des Krystallviolettleukohydrats* (*dreifach saures Carbinolsalz*), $HO\cdot C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_3(HBr)_3$. Darst. Aus der fast weiſsen Carbinolbase in Ä.-Aceton durch möglichst trockenen HBr bei —15°. Zuerst schwach bläuliche, dann rein weiſse, flockige Fällung. Wird an feuchter Luft hellgelb. Wird schwierig gewichtskonstant. In frisch gefälltem Zustande in W. farblos l., in getrocknetem mit schwach violetter Farbe; die Lsg. wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen schnell tief violett. — *Tribromhydrat des Krystallvioletts*, $BrN(CH_3)_2 : C_6H_4 : C : [C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2(HBr)_2$. Darst. Aus der Carbinolbase in Chlf.-Lsg. durch HBr ohne Kühlung. Gelb- bis feuerrotes Pulver. Hält HBr zurück. Geht bei längerem Stehen über Kalk zum Teil in das zweifach saure Salz über. Auch bei 0° mit tief violetter Farbe in W. l., ist also weitgehend gespalten in das einfach saure, echte Farbsalz u. Bromwasserstoff; aus nicht zu verdünnter Lsg. scheidet sich das Monobromhydrat ab. Bei der Leitfähigkeitsbestimmung giebt das dreifach saure echte Farbstoffsalz sofort einen konstanten Wert, gemessen am *Trichlorhydrat* μ^{25}_{256}. 774, während das ll. Tribromhydrat der Carbinolbase einen viel geringeren Anfangswert (μ^{25}_{381}. 452) zeigt u. erst allmählich unter Übergang in das Farbstoffsalz mit diesem identische Werte liefert. Das Carbinolsalz verhält sich wie ein dreifaches Anilinsalz; jeder der Reste $C_6H_4\cdot N(CH_3)_2Br$ wird wie Anilinchlorhydrat partiell hydrolysiert. Das Farbstofftribromhydrat ist fast vollkommen gespalten in normal ionisiertes Monobromhydrat und in 2 HBr. Die Base des Krystallvioletts ist zwar eine dem Kali ähnliche starke Base; durch die B. dieser chinoiden Ammoniumbase geht aber den beiden anderen Anilinresten das Bindungsvermögen für SS. ganz verloren. Das schwach, aber dreifach basische Carbinol (echtes Triamidoderivat) vermag [analog dem $Al(OH)_3$] im ganzen mehr Salzsäure zu binden:

$$HO\cdot C\begin{cases} C_6H_4\cdot N(CH_3)_2H + Cl \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2H + Cl \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2H + Cl \end{cases} \longrightarrow C\begin{cases} C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 : N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{cases} + \begin{matrix} HCl \\ Cl, H_2O. \\ HCl \end{matrix}$$

Beim *Pararosanilin* ist der Unterschied zwischen beiden Reihen von Salzen nicht so groſs. — *Krystallviolett* u. *Bittermandelölgrünchlorhydrat* sind in Chlf. so ll., daſs sie sich aus wss. Lsg. damit ausschütteln lassen; *Fuchsinchlorhydrat* nicht.

Die Unters. der *Rosanilin-(Neufuchsin)Base* hat folgendes ergeben: Fuchsine liefern in stark verd. Lsg. mit 1 NaOH eine Lsg. der Farbammoniumbase (vgl. Hantzsch und Osswald), des echten *Rosaniliniumhydrats*, $(NH_2\cdot C_6H_4)_2 : C : C_6H_4 : NH_2\cdot OH$; durch überschüssiges Alkali fällt daraus ein roter, flockiger Nd., die *Imidbase* (von Homolka beobachtet, aber für die echte Ammoniumbase gehalten), $(NH_2\cdot C_6H_4)_2 : C : C_6H_4 : NH$. In Ä., Bzl. und Aceton ll. mit rotgelber Farbe. Durch CO_2 wird aus der Ä.-Lsg. leicht ein dunkles Carbonat gefällt. Die feste Base und die Lsgg. gehen ziemlich schnell in die farblose *Carbinolbase* über. Imidbasen entstehen nur aus nicht vollkommen alkylierten Triphenylmethanfarbstoffen. Es existieren also: 1. Echte Farbammoniumbasen, farbig, ätherunlösl.; nur in wss. Lsg. bekannt, starke, aber wesentlich einsäurige Basen. — 2. Pseudoammoniumbasen, Carbinole. Farblos und unl. in Ä. Anilinähnliche, schwache dreisäurige Basen. Salze

farblos, aber in Farbstoffsalze übergehend; Carbonate nicht existierend. — 3. Imid der Anhydridbasen; farbig und ätherlöslich; mit SS. (auch CO_2) sofort Farbstoffsalze regenerierend:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 752—60. 26/3. [10/3.].) Rassow.

R. von Walther und **A. Wetzlich**, *Über die Einwirkung von Aldehyden auf Phenylessigsäure und Benzylcyanid und einige Abkömmlinge derselben zur Erzeugung von Stilben und Stilbenderivaten*. Vff. haben durch Erhitzen von *Aldehyden* mit *Phenylessigsäure* und Derivaten nicht substituierte Zimmtsäuren, sondern deren Kohlensäureabspaltungsprodd., *Stilbene*, bekommen. Ferner haben sie die Victor Meyer'sche Kondensation (Liebig's Ann. **250**. 147) von Aldehyden mit Cyaniden auf substituierte Benzylcyanide u. Benzaldehyde ausgedehnt. Die in guter Ausbeute entstehenden Cyanide lassen sich aber in den meisten Fällen nicht zu den substituierten Zimmtsäuren verseifen.

Stilben, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$; Darst. aus Benzaldehyd und Phenylessigsäure bei 250° im Rohr (im eisernen Autoklaven entsteht kein Stilben). Ausbeute 20%. Beim Kochen der Ingredienzien ist die Ausbeute gering. Grofse Blätter u. Tafeln. F. 124°. — *Stilbendibromid*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. Darst. in Ä. F. 237°. Aufser in Ä. und in A. wl.; zl. in h. Eg. Giebt beim Kochen mit $AgNO_3$ in Eg. *Hydrobenzoindinitrat*; mit $AgNO_2$ setzt es sich nicht glatt um; AgCN u. HgCN sind ohne Einw., ebenso alkoh. Natriumäthylat, NH_3 und Anilin. Silberacetat liefert *Hydrobenzoindiacetat*; Phenylhydrazin regeneriert Stilben. — *Hydrobenzoindinitrat*, $C_{14}H_{12}N_2O_6$ = $C_6H_5 \cdot CH(ONO_2) \cdot CH(ONO_2) \cdot C_6H_5$. Mikrokrystallinisches Pulver aus wenig Eg. F. 132°. — *p-Methoxylstilben*, $C_{15}H_{14}O$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. Aus Anisaldehyd und Phenylessigsäure im Rohr bei 240°. Ausbeute 20%. Glänzende Blättchen aus Eg. F. 136°. In Ä., h. Bzl., A. und Eg. ll. — *p-Methoxylstilbendibromid*, $C_{15}H_{14}OBr_2$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. Die Addition des Broms erfolgt in Ä. leicht. Feine seidenglänzenden Nadeln aus Eg. F. 177°. — *p-Isopropylstilben*, $C_{17}H_{18}$ = $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. Aus Cuminol und Phenylessigsäure durch längeres Erhitzen im Rohr auf 300°; zur Vermeidung des Platzens öffnet man das Rohr nach einiger Zeit. Grofse, weifse Blätter aus Eg. F. 86°. In Ä., Bzl., h. A. und h. Pyridin ll. — *p-Isopropylstilbendibromid*, $C_{17}H_{18}Br_2$ = $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. B. in Ä. F. 183°. In den gewöhnlichen Mitteln zwl., zl. in h. Aceton und in Pyridin.

Salicylaldehyd liefert mit Phenylessigsäure und Natriumacetat bei 200° keine fafsbaren Mengen o-Oxystilben (vgl. dagegen Michael, Amer. Chem. J. **1**. 315), sondern nur geringe Quantitäten gegen 137° schmelzender Krystalle und etwas Phenylcumarin; dieses ist das Hauptprod., wenn man Aldehyd u. S. allein auf 275° erhitzt. *Phenylcumarin*, $C_{14}H_{12}O_2$ = $C_6H_4 \cdot CH : C \cdot C_6H_5$ (O——CO). Nadeln aus Eg. F. 140,5°. Geht bei längerem Kochen mit Natronlauge in Lsg.; durch SS. fällt aber nicht Phenyl-o-cumarsäure, sondern es wird Phenylcumarin zurückgebildet (vgl. dagegen Oglialoro, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2342).

p-Nitrophenylzimmtsäure, $C_{15}H_{11}NO_4$ = $C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. Darst. aus Benzaldehyd und p-Nitrophenylessigsäure (glasglänzende Nadeln, F. 151,5°) im Rohr bei 205°. Nadeln aus Eg. F. 224,5°. Das in W. ll. Ammoniumsalz giebt mit

$AgNO_3$ einen flockigen, weißen Nd., $C_{15}H_{10}NO_4Ag$; mit $CuSO_4$, einen hellgrünen Nd., mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ einen flockigen, weißen, mit $FeSO_4$ einen hellen, flockigen, mit $FeCl_3$ einen gelblichen, gelatinösen Nd. Ba- u. Ca-Salz sind in W. etwas l. — *p-Nitrophenylzimmtsäureäthylester*, $C_{17}H_{15}NO_4 = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. Aus der S. durch A. u. HCl-Gas. Nadeln aus A. F. 86°. — *p-Nitrophenylzimmtsäuremethylester*, $C_{16}H_{13}NO_4$. Nadeln aus A. F. 104°. — Die p-Nitrophenylzimmtsäure liefert beim Erhitzen auf 260° kein p-Nitrophenylstilben, sondern Benzaldehyd wird z. Tl. zurückgebildet. — Aus Anisaldehyd u. p-Nitrophenylessigsäure entsteht *p-Methoxy-p-nitrophenylzimmtsäure* so gut wie gar nicht, auch nicht unter CO_2-Druck oder in Ggw. von $CaCl_2$, sondern immer *p-Methoxy-p-nitrostilben*, $C_{15}H_{13}NO_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Darst. aus dem Aldehyd und der S. bei 210°. Goldgelbe, glänzende Blätter, aus Eg. F. 133°. In h. A. und Bzl. l., in Ä. wl. — *Isopropyl-p-nitrostilben*, $C_{17}H_{17}NO_2 = C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. B. Aus Cuminaldehyd u. p-Nitrophenylessigsäure bei 210° im Rohr. Dunkelgelbe, glänzende Blättchen aus Eg. F. 132°. In h. A., Bzl. u. Pyridin l. — *p-Nitrophenylcumarin*, $C_{15}H_9NO_4 = C_6H_4\cdot CH:C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (mit C_6H_4 —O———CO— C verbunden). B. Aus Salicylaldehyd und p-Nitrophenylessigsäure bei 220° im Rohr. Schöne, gelbe Krystalle aus Pyridin. F. 262°. In h. A. und Eg. wl.

Kondensation mit p-Chlorbenzylcyanid und p-Chlorphenylessigsäure. *p-Chlorbenzylchlorid*, läßt sich aus dem Einwirkungsprod. von Chlor auf Toluol in der Kälte u. darauf folgendes Chlorieren in der Siedehitze nie ganz rein gewinnen; es enthält immer etwas o-Verb. — *p-Chlorbenzylcyanid*, C_8H_6NCl, entsteht glatt beim Kochen des Chlorids mit überschüssigem KCN in A. von 90%. Lange, prismatische Nadeln (unter +10°). Kp. 265—267°. Kondensiert sich leicht durch Spuren von Natriumäthylat (oder Natronlauge) mit aromatischen Aldehyden. — *p-Chlorphenylzimmtsäurenitril*, $C_{15}H_{10}NCl = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. B. Aus p-Chlorbenzylcyanid und Benzaldehyd durch Spuren Alkali. Farblose Prismen aus A. F. 112,5°. In sd. A. u. Eg. ll., in Ä. nicht ll. — *p-Methoxy-p-chlorphenylzimmtsäurenitril*, $C_{16}H_{12}ONCl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. B. Aus Anisaldehyd. Breite Prismen aus A. F. 127,5°. — *p-Methoxy-p-chlorphenylzimmtsäurenitrildibromid*, $C_{16}H_{12}ONClBr_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CBr(C_6H_4Cl)\cdot CN$. B. In Ä. durch die berechnete Menge Brom. Seidenglänzende Prismen aus Eg. F. 164,5°. — *Furfur-p-chlorphenylakrylsäurenitril*, $C_{13}H_8ONCl = C_4H_3O\cdot CH:C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. B. Durch Furfurol. Schwache, gelbe, lange, sammtartige Nadeln aus verd. A. F. 80°. In A. zl. — *p-Chlorphenylmethylendioxyzimmtsäurenitril*, $C_{16}H_{10}O_2NCl = CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. B. Durch Piperonal. Prismatische Aggregate aus viel A. F. 165°. In A. und Eg. wl., in Ä. l. — *α-Phenylmethylendioxyzimmtsäurenitril*, $C_{16}H_{11}O_2N = CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$. B. Aus Piperonal und Benzylcyanid. Krystalle aus A. F. 122°. In h. Eg. l., in Ä. wl. — *p-Nitrophenylmethylendioxyzimmtsäurenitril*, $C_{16}H_{10}O_4N_2 = CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CN$. B. Aus Piperonal und p-Nitrobenzylcyanid. Schöne, gelbe Nadeln aus viel sd. A. F. 187°. In Ä., CS_2 und h. Eg. nicht ganz ll. — *p-Chlorphenyl-o-nitrozimmtsäurenitril*, $C_{15}H_9O_2N_2Cl = NO_2{}^2\cdot C_6H_4\cdot C^1H:C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. B. Aus o-Nitrobenzaldehyd und p-Chlorbenzylcyanid. Hellgrüne, seidenartige, haarförmige Aggregate. F. 161°. In sd. A. zl., in h. Eg. ll. — *p-Chlorphenyl-m-nitrozimmtsäurenitril*, $C_{15}H_9O_2N_2Cl = NO_2{}^3\cdot C_6H_4\cdot C^1H:C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. B. Aus m-Nitrobenzaldehyd. Hellgelbe, breite, glasglänzende, prismatische Tafeln aus Eg. F. 191°. In sd. A. wl. — *p-Chlorphenyl-p-nitrozimmtsäurenitril*, $C_{15}H_9\cdot O_2N_2Cl = NO_2{}^4\cdot C_6H_4\cdot C^1H:C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. B. Aus p-Nitrobenzaldehyd. Gelbe, feine Nadeln

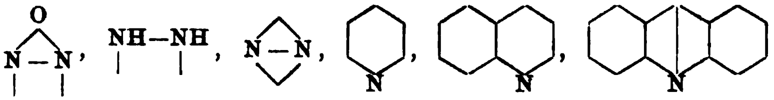
aus Eg. F. 166°. In h. A. l. — *p-Chlorphenylisopropylzimmtsäurenitril*, $C_{16}H_{16}NCl$ = $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4Cl) \cdot CN$. B. Aus Cuminol und p-Chlorbenzylcyanid. Feine, perlmutterglänzende Blätter oder zwillingsförmige Tafeln aus A. F. 126°. In Ä. u. h. Eg. l. — *p-Chlorphenyl-p-methoxymonobromzimmtsäurenitril*, $C_{16}H_{11}ONClBr$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH : C(C_6H_4Cl) \cdot CN$. B. Aus Bromanisaldehyd und p-Chlorbenzylcyanid. Mkr. krystallinische M. aus A. F. 164°. *Isonitroso-p-chlorbenzylcyanid*, $C_8H_5ON_2Cl$ = $ClC_6H_4 \cdot C(NOH) \cdot CN$. B. Aus p-Chlorbenzylcyanid und Amylnitrit fällt durch alkoh. Natriumäthylat unter Erwärmung das Na-Salz, das in wss. Lsg. bei 0° durch S. zers. wird. Feine, weifse, konzentrisch gruppierte Nadeln. F. 110°. Na-Salz; gelbes, krystallinisches, beständiges Pulver. Cu-Salz; grün, beständig. Ag-Salz; sehr zersetzlich.

Benzylidenbenzylcyanid u. seine oben beschriebenen Derivate wurden durch die gewöhnlichen Mittel gar nicht verseift, höchstens verschmiert. Der einzige Fall einer Verseifung war, dafs aus Benzylcyanid und Salicylaldehyd bei 240° *Phenylcumarin* entstand, wobei das bei der Rk. gebildete W. verseifend wirkte.

p-Chlorbenzylcyanid wird am besten durch konzentriertes sd. Kali verseift zu *p-Chlorphenylessigsäure*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Reinigung durch mehrfache Umwandlung in Alkalisalze u. abwechselnde Krystallisation aus W. Nadeln. F. 105°. Riecht schwach nach Phenylessigsäure. — *p-Chlorphenylessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{11} \cdot O_2Cl$ = $ClC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Feine, weifse Nadeln. F. 32°. Kp. 260°. — Der *Methylester* ist fl. Kp. über 200°. — *p-Chlorstilben*, $C_{14}H_{10}Cl$ = $ClC_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. Aus p-Chlorphenylessigsäure und Benzaldehyd bei 300° im Rohr in 20 Stunden. Weifse Blätter aus Eg. F. 129°. In Ä., h. A., Eg., Pyridin ll. — *p-Methoxy-p-chlorstilben*, $C_{15}H_{13}OCl$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4Cl$. B. Wie beim Vorigen; Ausbeute vorzüglich. Grofse, violettschimmernde Blätter. F. 177,5°. — *p-Methoxy-p-chlorstilbendibromid*, $C_{15}H_{13}OClBr_2CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4Cl$. B. In Ä. weifse Nädelchen. Wird durch sd. Eg. zers. — *p-Chlorphenylcumarin*, $C_{15}H_9O_2Cl$ =
$C_6H_4 \cdot CH : C \cdot C_6H_4Cl$. B. Aus Salicylaldehyd und p-Chlorphenylessigsäure bei 300°
O ——————— CO
in 20 Stunden. Büschelförmig vereinigte, rötliche Prismen aus Eg. F. 184°. — *p-Methoxymonobromstilben*, $C_{15}H_{13}OBr$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. Aus *Bromanisaldehyd* (Nadeln; F. 52°) u. Phenylessigsäure bei 220° im Rohr in 24 Stdn. Glänzende Blätter aus A. F. 138°. In Ä. l. — *Furfurol* u. *Monobromsalicylaldehyd* reagierten mit Phenylessigsäure und Chlorphenylessigsäure nicht. (J. pr. Chem. [2] **61**. 169—98. 17/3. [Januar.] Dresden. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) Rassow.

A. Seyewetz, *Über die Verbindungen der basischen Farbstoffe mit den sauren Farbstoffen.* Aus seinen Unterss. über die Einw. von basischen Farbstoffen (Typus: Auramin) auf saure Farbstoffe (Typus: Ammoniumpikrat) und über die Einw. der beiden Farbstoffklassen auf andere aromatische Verbb. zieht der Verf. folgende Schlüsse: 1. Die aromatischen Verbb., welche eine oder mehrere identische saure Gruppen, z. B. COOH, OH, HSO_3, NO_2, CO—CO etc. enthalten, geben mit Auramin keinen Nd. — 2. Die aromatischen Verbb., welche zwei oder mehrere verschiedene saure Gruppen enthalten, können mit Auramin in W. swl. Verbb. bilden. — 3. Bei der Einw. von Ammoniumpikrat auf Nichtfarbstoffe, welche eine oder mehrere substituierte Amidogruppen oder die basischen Reste: HN=, N≡ oder —N=N— enthalten, enstehen keine Ndd. — 4. Bei der Einführung einer Amidogruppe in den aromatischen Kern, welcher die Gruppe —N=N— enthält, erlangt die Verb. (Amidoazoverb.) die Eigenschaft, mit Ammoniumpikrat einen unl. Nd. zu bilden. Ist die Amidogruppe nicht in den Kern eingeführt, so giebt die Verb. keinen Nd. Beispiele: Amidoazobenzol giebt einen Nd., Diazoamidobenzol nicht. —

5. Aromatische Verbb., welche nicht Farbstoffe sind, aber nur eine der Gruppen:



enthalten, geben mit Ammoniumpikrat keinen Nd. — 6. Führt man in aromatische Verbb., welche keine chromophore Gruppen enthalten, gleichzeitig OH-Gruppen und NH_2-Gruppen ein, so werden die so entstehenden Verbb. weder durch Auramin, noch durch Ammoniumpikrat gefällt, wie grofs die Anzahl der OH- und NH_2-Gruppen auch sei. — 7. Nicht gefärbte Verbb., welche neben der Amidogruppe noch COOH- oder OH-Gruppen oder diese beiden Gruppen gleichzeitig enthalten, werden weder durch Auramin, noch durch Ammoniumpikrat gefällt. — 8. Die Ggw. einer Sulfogruppe in einer aromatischen Verb., welche mehrere Amidogruppen enthält, erteilt der Verb. die den sauren Farbstoffen gemeinsame Eigenschaft, durch Auramin gefällt zu werden. Die chromophore Gruppe scheint daher in den meisten Fällen bei der B. der durch Einw. von sauren Farbstoffen auf basische Farbstoffe entstehenden Verbb. mitzuwirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 842—44. [26/3.*]). Hesse.

E. Kohner, *Zur Kenntnis des Brillantechtrotes G*. Durch Spaltung des den anderen Echtrotmarken ähnlichen, aber gelbstichigeren und echteren *Brillantechtrotes G* mit Zinkstaub in ammoniakal. Lsg. und mit $SnCl_2$ in salzsaurer Lsg. stellte Vf. fest, dafs es hergestellt ist aus *β-Naphtol* und diazotierter *1,5-Naphtylaminsulfosäure*, identifiziert durch ihr Ag-Salz. Diese S. ist bis dahin schwer zugänglich gewesen. Vf. beschreibt folgende Rkk. der *α-Naphtylaminsulfosäuren*:

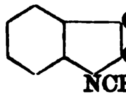
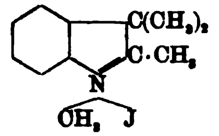
	1,2-	1,3-	1,4-	1,5-	1,6-	1,7-	1,8-
$FeCl_3$	Moosgrüner Nd.	Braunrote bis gelbe Färbung	Lehmartige Färbung (Na-Salz)	Geringe Verfärbung	Schön blau; durch Eg. unverändert	Schön blau; durch Eg. violett	Allmählich violett
Bromwasser	—	Blutrote Färbung	—	Violettrot, kirschrot, farblos	Braunrot	Braunrot	—
Sonstige Kennzeichen	Wl. Ca-Salz	Wl. Alkalisalze	Violette Fluoreszenz der Lsg.	Keine grüne Fluoreszenz	—	—	Wl. Na-Salz. Sulfonrkk.

Das Brillantechtrot G wurde vom Vf. aus den Komponenten mit allen Eigenschaften hergestellt. (J. pr. Chem. [2] **61**. 228—32. 17/3. Halle a/S. Unterrichtslab. f. angew. Chemie.) Rassow.

Karl Brunner, *Synthese von Indolinbasen*. Vf. zeigte früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1947; C. **98**. II. 780), dafs der wasserfreien E. Fischer'schen *Base* die Formel I. zukommt, und unters. nun zunächst in der vorliegenden Abhandlung die Konstitution ihrer Salze.

Die in W. gel. Base zeigt nicht die von Hantzsch angegebenen Rkk. einer labilen Ammoniumbase mit doppelter Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, sondern es weisen der Verlauf der Titration des Jodids mit NaOH und die Behandlung desselben mit Ag_2O auf eine Ammoniumbase hin, deren Charakter einer wss.

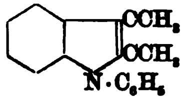
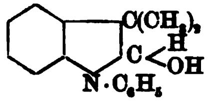
Ammoniaklsg. gleicht, so daſs also einfache Wasseranlagerung an den Stickstoff in der üblichen Weise anzunehmen ist. Gegen eine analoge Konstitution der Salze sprechen aber die neutrale Rk. der Lsg. des Jodids und die gröſsere Beständigkeit der Salze gegen die Oxydation mit Kaliumpermanganat, als dies bei dem Hydroxyd der Fall ist; dieselbe wird deshalb besser dadurch erklärt, daſs man bei der Salzbildung eine Umlagerung in Formel II., also eine Wanderung der Doppelbindung in den Kern annimmt.

I.  II. 

Pr-1-phenyl-3,3-dimethyl-2-methylenindolin, $C_{17}H_{17}N$. Durch Kochen von 30 g Diphenylhydrazin mit 20 g Isopropylmethylketon entsteht das Isopropylmethylketondiphenylhydrazon, welches entweder durch einfaches Stehenlassen mit 40—50%iger Jodwasserstoffsäure (wobei als Zwischenprod. das Jodhydrat des Hydrazons vorübergehend auftritt) in das Jodid der Indulinbase übergeführt wird, oder mit Zinnchlorür und Salzsäure nach TÄUBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1022; C. **92**. I. 743) in das Zinnchlorürdoppelsalz der Indulinbase umgewandelt wird. — Farbloses Öl, bei 0° noch nicht erstarrend, Kp_{52}. 208°, färbt sich an der Luft sofort violett, unl. in W. u. deshalb ohne Wirkung auf Lakmus. — Jodid, $C_{17}H_{18}NJ$. Nadeln. F. 192°, zers. 195°. — Pikrat. Gelbe Blättchen. F. 206° u. dann zers. — Zinnchlorürdoppelsalz, $C_{17}H_{18}NCl + SnCl_2$. Blaſsgelbe Tafeln. F. 121°. — Quecksilberdoppelsalz, schm. bei 189° zu einer violetten Fl. — Eisenchloriddoppelsalz, $C_{17}H_{18}NCl + FeCl_3$. Gelbe Säulchen. F. 162°. — Platinchloriddoppelsalz, $(C_{17}H_{18}NCl)_2 + PtCl_4$. Nadeln. F. 198° und dann zersetzt. — Die Konstitution der Salze ist bei der Übereinstimmung mit den Salzen der E. FISCHER'schen Base obiger Auseinandersetzung gleichfalls entsprechend anzunehmen.

Pr-1-phenyl-3,3-dimethylindolinol (2), $C_{16}H_{17}NO$ (IV.). Aus Isobutyraldehyd und Diphenylhydrazin entsteht Isobutylidendiphenylhydrazon, welches unter der Einw. von alkoh. Zinnchlorürlsg. und Salzsäure eine krystallisierte Zinnchlorürdoppelverb. bildet, aus der sich die reine Indolinbase abscheiden läſst. Glänzende Krystalle, mit $^1/_4$ Mol. Bzl., F. 110—115°, benzolfrei F. 125°; ll. in Ä., wl. in Bzl.; l. nur in konz. S.; eine solche Lsg. wird durch W. dissociiert. Giebt mit Ferricyankalium, Goldchlorid, Platinchlorid, Eisenchlorid, Zinntetrachlorid und Quecksilberchlorid krystallisierte Doppelsalze, letzteres, $C_{16}H_{18}NCl + HgCl_2$, schm. bei 124°. — Die Base ist in saurer Lsg. sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel u. färbt sich dabei intensiv blauviolett. Sie kann zum Nachweis der salpetrigen Säure in Brunnenwässern dienen, da sie mit Salpetersäure nicht reagiert (empfindlicher als Jodzinkstärkelsg.). Beim Erwärmen der alkoh. Lsg. mit ammoniakalischer Silbernitratlösung entsteht *Pr-1-phenyl-3,3-dimethylindolinon (2)*, $C_{16}H_{15}NO$. Kp_{30}. 210—212°; F. 72°; ll. in A. u. Ä., wl. in PAe., unl. in W.; fast ohne basische Eigenschaften bildet die Base keine Doppelverbb.

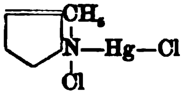
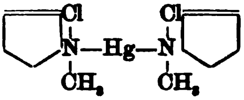
Pr-1-phenyl-2,3-dimethylindol, $C_{16}H_{15}N$ (III.), entsteht beim Erwärmen der salzsauren Lsg. obigen Indolinols (IV.) unter Abspaltung von Salzsäure, W. und gleich-

III.  IV. 

zeitiger Wanderung einer Methylgruppe. Dickflüssiges Öl, Kp_{60}. 228—230°, auch bei —10° nicht krystallisiert zu erhalten, wl. in konz. Salzsäure. — Pikrat, braune Säul-

chen, F. 131°. — *Jodmethyl* giebt nach sechsstündigem Erhitzen auf 130° das Jodid des Pr-1-phenyl-3,3-dimethyl-2-methylenindolins, welches durch die Quecksilberchloriddoppelverb. der Base identifiziert wurde. — Indolinbasen aus den Phenyl- und Methylhydrazonen des Acetaldehyds und Acetons darzustellen, gelang nicht, woraus Vf. schliefst, dafs das tertiär gebundene H-Atom für das Eintreten des Ringschlusses Bedingung ist. (Monatshefte f. Chemie **21**. 156—83. 15/3. [4/1.] Prag. Deutsche Univ.) RUFF.

J. Ville und **Ch. Astre**, *Neue Verbindung von Quecksilberchlorid mit Antipyrin.* Löst man 27 g $HgCl_2$ und 40 g NaCl in $^1/_2$ l W. und 50 ccm HCl und schüttet diese Lsg. in eine Lsg. von 50 g Antipyrin in $^1/_2$ l W., so entsteht eine Hg-Verb. des Antipyrins $(C_{11}H_{12}N_2O)_2 \cdot HgCl_2 \cdot HCl$, rhombische Blättchen, F. 105—106°, fast unl. in Ä. und Bzl., wl. in A. und W., l. in Chlf. (100 g lösen 2,14 g), wss. Lsg. reagiert sauer. Auf Grund der Rkk. dieser Verb. folgern Vff., dafs die vorliegende Verb. von der von HIRSCH und SCHUYTEN dargestellten Verb. (Formel I) verschieden

I.  II. 

ist, und dafs der ersten Verbindung die Formel II. zukommt, welche insbesondere der Thatsache Rechnung trägt, dafs das Hg in der neuen Verb. anders gebunden ist, als in dem Doppelchlorid von HIRSCH und SCHUYTEN. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 837—40. [26/3.*].) HESSE.

Marston Taylor Bogert und **August Henry Gotthelf**, *Eine neue Synthese in der Chinazolingruppe.* (Vorläufige Mitteilung.) In einer früheren Unters. von MATHEWS (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 654; C. **98**. II. 858) wurde aus Anthranilsäure und Acetonitril eine bei 232° schm. Verb. erhalten, deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte. Vff. identifizierten sie als *2-Methyl-4-ketodihydrochinazolin*, das schon von verschiedenen Forschern erhalten und beschrieben wurde, u. erklären den Verlauf der Rk. durch folgende Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{COOH} + CH_3CN = C_6H_4{<}^{NH_2}_{CO-NH \cdot CO \cdot CH_3} =$$

$$C_6H_4{<}^{N=C-(CH_3)}_{CO-NH} \quad \text{oder} \quad C_6H_4{<}^{NH-C \cdot CH_3}_{CO-N}$$

Die Rk. verläuft äufserst glatt ebensowohl mit aromatischen, wie mit aliphatischen Nitrilen und liefert stets krystallinische, fast reine Prodd. So erhielten Vff. an Derivaten des *4-Ketodihydrochinazolins* aufser den bekannten 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2-Phenylderivaten ein neues 2-Phenyl-, 2-Benzyl- und 2-Paratolylderivat, deren Beschreibung zusammen mit anderen später veröffentlicht werden wird. Vff. wünschen, sich das Gebiet zu reservieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 129—32. März. [15/2.] HAVEMEYER's Lab. Columbia-Univ.) RUFF.

Physiologische Chemie.

Celso Brighetti, *Zusammensetzung von Apios tuberosa.* Nach einigen kurzen botanischen Angaben über Apios tuberosa teilt Vf. die von ihm gefundenen Analysenzahlen mit:

	In 100 Tln. der Wurzelknollen	In 100 Teilen von Stengel, Blätter und Blüten		
		im grünen Zustand	lufttrocken	bei 100° getrocknet
Wasser	70,685	71,484	9,140	—
Asche	2,052	2,387	7,606	8,371
Organische Substanz. . .	27,263	26,129	83,254	91,629
Rohfett	0,995	1,369	4,365	4,804
Rohcellulose.	3,554	10,618	33,833	37,236
Rohproteïn	4,058	3,312	10,556	11,617
N-freie Extraktstoffe. . .	18,656	10,830	34,500	37,972
Stärke.	7,024	—	—	—
Pentosane	2,601	—	—	—
Pentosen	5,540	—	—	—
Gesamtstickstoff	0,649	0,528	1,689	1,854
SiO_2	0,319	0,464	1,480	1,628
P_2O_5	0,116	0,082	0,262	0,288
K_2O	0,359	0,422	1,348	1,483
CaO	0,543	0,988	2,513	2,765

(Staz. sperim. agrar. ital. **33**. 72—75. 20/3. [10/5. 1899.] Ferrara.) Roth.

M. H. Nemser, *Über die Frage des Verhaltens der Nukleïne bei der Entkräftung.* Vf. stellte vergleichende Verss. an über den Gehalt der Nukleïne in den verschiedenen Organen von Tieren, welche hungerten, u. dann von solchen, welche normal ernährt wurden. Die Best. der Nukleïne geschah durch Ermittelung des Nukleïnphosphors nach Kossel, Lilienfeld und Borissow. Der Inhalt der Arbeit ist sonst vorwiegend physiologischer Natur. (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **7**. 221—32. Petersburg.)
Proskauer.

E. Pflüger, *Unsere Kenntnisse über den Kraftwert des Fleisches u. der Eiweifsstoffe.* Vf. will feststellen, wie das Fleisch im Stoffwechsel wirken würde, wenn es kein Fett und Glykogen enthielte. Da die Extraktivstoffe nicht wesentliche Energiemengen liefern, kommt dann fast nur das Eiweifs, d. h. Eiweifs im weiteren Sinne, weil auch die leimgebenden Substanzen dabei sind, in Betracht. Die Zus. des Harnes ist bei Fleischfütterung etwas verschieden von der beim Hunger; das Verhältnis von Kohlenstoff zum Stickstoff nimmt zu, wenn die Nahrung vorwiegend aus stickstofffreien Stoffen, namentlich Fett besteht. Deshalb ist anzunehmen, dafs bei gemischter Nahrung die Bestandteile des Harnes nicht nur Stoffwechselprodd. des Eiweifses sind. Der Kot ist nicht, wie es Rubner thut, als Nahrungsrest anzusehen, da er organische Substanzen enthält, welche nicht aus dem Eiweifs stammen. Es darf daher der Verbrennungswert des Kotes nicht vollkommen bei Beurteilung der Energie, die das Fleisch liefert, in Rechnung gestellt werden.

Bringt man den Calorienwert des Glykogens in Abzug, so berechnet sich unter Zugrundelegung der von Stohmann ermittelten Zahlen für 1 g Trockenfleisch 544,1 Cal. Für 1 g Sauerstoff bei der physiologischen Verbrennung des Fleisches berechnet Vf. 3,30 Cal. — Eine Berechnung des Nutzwertes des Eiweifses bei dessen Verbrauch als Energiestoff des Muskels ist nicht möglich, da die Art des Zerfalls des Eiweifses nicht kontrollierbar ist. So ist der Verbrennungswert des gebildeten Ammoniaks, welches bei der Oxydation des Eiweifses im Muskel gebildet wird, nicht von dem Energiewert des Eiweifses abzuziehen, da der Wasserstoff, welcher in diesem Ammoniak enthalten ist, zum gröfsten Teil nicht aus dem Eiweifs stammen kann. (Pflüger's Arch. **79**. 537—96. 29/3. Bonn. Physiol. Lab.) Siegfried.

A. A. Walter, *Spezifische sekretorische Erregbarkeit der Mucosa des Verdauungskanals. Fünfte Mitteilung. Sekretion der Pankreasdrüse.* Die Verss., die Vf. an Hunden angestellt hat, sollten in erster Linie über den Einflufs der verschiedenen Nahrungsstoffe, Eiweifskörper, Kohlehydrate u. Milch auf die pankreatische Sekretion Aufschlufs geben. Die Sekretion des pankreatischen Saftes wird durch Salzsäure, welche in den Magen eingeführt wird, wesentlich angeregt, sodafs die Menge des abgesonderten Saftes von dem Grade der Acidität des aus dem Magen in den Darm übertretenden Speisebreies abhängt. Infolge dessen hängt auch die Sekretion des pankreatischen Saftes indirekt von dem Appetit des Versuchstieres ab, da dieser die B. des Magensaftes vermehrt. Schliefslich geht die Menge des Pankreassaftes mit dem Wassergehalte der Nahrung parallel. Unter gleichen Bedingungen übt die Art der Nahrung einen starken, konstanten Einflufs auf die Absonderung und Zus. des Pankreassaftes ein. Dieser ist vorwiegend reich an Trypsin, wenn die Nahrung eiweifsreich, an Ptyalin, wenn die Nahrung in erster Linie aus Kohlehydraten (Brot) besteht, und an Steapsin, wenn die Nahrung fettreich ist, der Saft enthält also vorwiegend immer das Enzym, welches zur Verdauung des entsprechenden Nahrungstoffes erforderlich ist. Ebenso wird der Salzgehalt und die Alkaleszenz von der Art der Nahrung konstant beeinflufst, eine höhere Acidität des Mageninhaltes bewirkt eine gröfsere Alkaleszenz des Pankreassaftes. — Diese Beeinflussung der Sekretion kommt durch einen besonderen Mechanismus der Darmmucosa zustande. Die peripherischen Endungen der Nerven derselben reagieren nur auf die verschiedenen Nährstoffe in bestimmter Richtung und regeln dementsprechend die Zers. und die Sekretion des Pankreassaftes. (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. 7. 1—86. 1899. Physiol. Lab. des Inst. für exper. Medizin.) SIEGFRIED.

G. G. Bruno, *Spezifische Erregbarkeit der Mucosa des Verdauungskanals. Sechste Mitteilung. Die Galle als Verdauungssaft.* Der Ausflufs der Galle durch den Ductus choledochus in das Duodenum erfolgt nicht kontinuierlich. Er findet nicht statt, wenn der Magen leer ist. Sobald jedoch Speisen in den Magen eingeführt sind, ergiefst sich Galle in den Darm, auf den Eintritt von Galle in das Duodenum sind also dieselben Momente von Einflufs, welche die Thätigkeit der Verdauungsdrüsen regeln. Während weder der Wassergehalt des Darminhaltes, noch Eiweifs, noch Kohlehydrate die Ausscheidung der Galle beschleunigen, geschieht dies durch Fette.

Die Galle enthält neben proteolytischem Enzym auch eiweifsverdauendes und fettspaltendes. Die Ggw. von Galle steigert wesentlich die verdauende Kraft des pankreatischen Saftes gegenüber allen drei Nahrungsstoffen, den Eiweifsstoffen, Kohlehydraten und Fetten. Die Galle ist demnach als Verdauungssaft anzusehen. (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. 7. 87—142. Physiol. Lab. des Inst. für exper. Medizin.) SIEGFRIED.

Paul Müller, *Über den organischen Phosphor der Frauenmilch- und der Kuhmilchfäces.* Der KNÖPFELMACHER'sche Quotient $\frac{N}{P}$ ist im Frauenmilch- und Kuhmilchkot ziemlich konstant der gleiche. Es bleiben also vom Kuhmilchcaseïn im normalen Säuglingsdarm nicht mehr phosphorreiche Verdauungsreste zurück, als vom Frauencaseïn. Die organische Substanz des Milch- ebenso wie die des Fleischkotes rührt nach Vf. nicht von unresorbierten Stoffen der Milch und des Fleisches her, sondern wird hauptsächlich von den Darmsäften gebildet. Deshalb ist die Milch nicht als ein schlechtes ausnützbares, sondern als mehr Kot bildendes Nahrungsmittel anzusehen. Auch im Milchkote Erwachsener waren keine nennenswerte Caseïnwerte nachzuweisen. — Im Milchkote wurden regelmäfsig wenn auch nicht bedeutende Lecithinmengen gefunden. Auch dieses Lecithin rührt möglicherweise nur von den Verdauungssäften' und Stoffwechselprodd. des Darmkanals her und ist nicht als

unresorbierter Nahrungsrest anzusehen. (Z. Biolog. **39**. 451—81. Graz. Hygienisches Inst.) SIEGFRIED.

K. Micko, *Vergleichende Untersuchungen über die bei Plasmon- und Fleischnahrung ausgeschiedenen Kote.* Das Plasmon wurde vollständig ausgenutzt, da im Kote nach Genuſs von Plasmon weder dieses, noch Paranukleïn nachweisbar war. Das Verhältnis $\frac{N}{P}$ des Kotes war sowohl im Fleisch- als Plasmonkote ziemlich konstant und schwankte nur zwischen 29,5 und 35. Die Fleischkote enthielten mehr Xanthinkörper als die Plasmonkote. (Z. Biolog. **39**. 430—50. Graz. Hygienisches Inst.) SIEGFRIED.

W. Rosenstein, *Beitrag zum Studium der Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und physiologischen Wirkung der alkylierten Derivate der Alkaloide.* Im allgemeinen besteht die Anschauung, daſs durch die Bindung von Alkylgruppen an das Kernstickstoffatom einer groſsen Anzahl von Alkaloiden, welche sich vom Pyridin ableiten, die Alkaloide lähmende Eigenschaften erhalten, gleichviel, welche Wirkung die Alkaloide vor dem Eintritt der Alkylgruppe besitzen. Alle bekannten alkylierten Alkaloide, welche lähmend wirken, sind quaternäre Basen. Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, die Frage zu beantworten: Bewirkt allein die Bindung einer oder mehrerer Alkylgruppen an das Kernstickstoffatom der Alkaloide der Pyridingruppe, daſs das Alkaloid lähmende Eigenschaften erhält, oder muſs hierzu das Alkaloid in eine quaternäre Base übergehen? Es ergab sich, daſs das Cinchonin weder durch Einführung einer, noch von zwei Methylgruppen an den Stickstoff des zweiten Kernes seine physiologische Wirkung verändert, während es durch Überführung in quaternäre Basen lähmende Eigenschaften erhält. Ebenso verhält sich das Chinin. Die Alkaloide erhalten also nicht durch Bindung von einer oder mehreren Alkylgruppen an den Kernstickstoff lähmende Wirkung, sondern nur durch die Überführung in quaternäre Basen durch Alkylierung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 752—55. [12/3.*].) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Jvar Bang, *Über Parachymosin, ein neues Labferment.* Das Labferment wird durch Pepsin zerstört. Nach THUNBERG kann man eine Mischung beider Enzyme Wochen lang bei Körpertemperatur in saurer Lsg. digerieren und trotzdem Chymosin nachweisen, wenn mit Kalk und nicht mit Alkali neutralisiert wird. Vf. beobachtet, daſs das Labenzym käuflicher Pepsinpräparate auch nach andauernder Einw. von Pepsin nachweisbar ist, gleichviel, ob mit Kalk oder Alkali neutralisiert wird, während das Labferment von Extrakten aus Kälbermagen durch Pepsin zerstört wird und auch dann nicht nachweisbar ist, wenn mit Kalk neutralisiert wird. Deshalb nimmt Vf. die Existenz eines zweiten Labenzyms, des Parachymosins, an. Dieses unterscheidet sich von dem Chymosin durch folgendes: Wie HAMMARSTEN nachgewiesen hat, ist die Koagulationszeit einer Lablsg. der Menge des Enzyms indirekt proportional. Die Wirksamkeit einer Lsg. von Parachymosin wird aber durch Verdünnen viel mehr als die einer Lsg. von Chymosin geschwächt. Ferner ist die Ggw. von Kalksalzen auf die Wirksamkeit des Parachymosins von viel gröſserem Einfluſs als auf die des Chymosins. Ein geringer Zusatz von Chlorkalium, der ohne Wirkung auf das Chymosin ist, setzt beim Parachymosin die Koagulationszeit bedeutend, herab und ein gröſserer Zusatz von Chlorcalcium beschleunigt die Koagulation beim Parachymosin viel mehr als beim Chymosin. Schlieſslich wird das Chymosin beim Erhitzen auf 70°, das Parachymosin erst bei 75° zerstört, wenn die ursprünglich sauren Lsgg. unter Benutzung von Lakmoid als Indikator neutralisiert

sind, während gegen Alkali das Parachymosin wesentlich empfindlicher als das Chymosin ist. Schon eine Alkalimenge von 0,01—0,02 % zerstört das Parachymosin bei 24-stündlicher Einw.

Dieses Parachymosin ist im Magensaft der Menschen und Schweine enthalten, während hier das Chymosin fehlt. Letzterer findet sich jedoch im Magensafte des Rindes. (PFLÜGER's Arch. **79**. 425—41. 12/3. Upsala. Lab. v. HAMMARSTEN.) SIEGFRIED.

V. Harlay, *Bemerkungen bezüglich der Einwirkung der Wärme auf Papaïn.* Ähnliche Verss. wie mit Pepsin (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 105; **11**. 172; C. **99**. II. 528. 624; C. **1900**. I. 676) hat Vf. auch mit Papaïn angestellt, wobei es sich ergab, dafs durch dreistündiges Erhitzen des festen Enzyms auf 100°, welches vorher über konz. Schwefelsäure getrocknet war, das Verdauungsvermögen keine Einbufse erlitten hatte. Es steht diese Beobachtung mit einer Angabe von WÜRTZ (C. r. d. l'Acad. des sciences **90**. 1379; C. **80**. 490) im Einklang, wonach eine Temperatur von 105° das Papaïn nicht zu schädigen vermochte. Die Wirkung, welche das Enzym ausübt, prüfte Vf. hierbei an Fibrin; das Filtrat der Versuchsfl. wurde auf sein Rotationsvermögen u. sein Verhalten zur Tyrosinase untersucht. Sowohl das erhitzte Papaïn, als auch das nicht erhitzte Präparat verhielten sich zu letzterer gleich, so dafs eine Modifikation der Wirkung durch die Wärme nicht eingetreten war. — Dann wurden Lsgg. von Papaïn von gleicher Konzentration (0,4 %) auf 55°, 60°, 65°, 70°, 75°, 80°, 81,5°, 82,5° und 83,5° $^1/_2$ Stunde lang erhitzt. Die Temperaturen unter 75° hatten keine schädliche Einw. auf das Papaïn gehabt, von 80° an begann aber eine Abschwächung der Verdauungskraft, welche sich schon durch das Aussehen der Fibrinflocken kundgab; eine Hitze von 82,5° vernichtete diese Kraft fast völlig. (J. Pharm. Chim. [6] **11**. 268—72. 15/3.) PROSKAUER.

S. Winogradsky u. **V. Omeliansky**, *Über den Einflufs der organischen Substanzen auf die Arbeit der nitrifizierenden Mikroben.* (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **7**. 233—71. — C. **99**. II. 132. 217. 264.) PROSKAUER.

V. Omeliansky, *Über die Nitrifikation des organischen Stickstoffs.* (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **7**. 272—90. — C. **99**. II. 347.) PROSKAUER.

V. Omeliansky, *Über die Kultivierung der Nitrifikationsbakterien aus dem Boden.* Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **7**. 291—302. — C. **99**. II. 531. 725.) PROSKAUER.

V. Omeliansky, *Über die Fermentation der Cellulose.* Die auf Veranlassung von WINOGRADSKY angestellten Unterss. über Cellulosegärung datieren seit dem Jahre 1894 u. sind bereits früher veröffentlicht worden (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 653; C. **95**. II. 1166. — C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 970. 1131; C. **98**. I. 269). Vf. nennt den Mikroorganismus, welchen er als Cellulosevergärer erkannt hat, *Bacillus fermentationis cellulosae.* Die morphologischen Eigenschaften desselben werden in der Abhandlung eingehend beschrieben. Die Cellulosegärung kann in einer reinen Minerallsg., die 1 ‰ Kaliumphosphat, 0,5 ‰ $MgSO_4$, 1 ‰ $(NH_4)_2SO_4$ u. Spuren von NaCl enthält, vor sich gehen u. vollzieht sich in einer Reihe auf einander folgender Artenwechsel, welche zur allmählichen Reinigung des spezifischen Fermentes führt, so dafs nach einer genügenden Anzahl von Wechsel der Arten nur eine Reinkultur des letzteren vorhanden ist. Die Gärung ist mit Wasserstoff- u. CO_2-Entw. verbunden; CH_4 beobachtet man nur in den letzten Phasen. Seine Entstehung ist wahrscheinlich unabhängig von den Kulturbedingungen oder wird durch ein anderes Mikrobium erzeugt, welches in der Folge der Organismenwechsel bei der Gärung erscheint.

Die Cellulosegärung ist ein obligat anaërober Vorgang u. gehört zur Gruppe der Buttersäuregärung. Es bilden sich aus der angewandten Cellulose bis zu 70 % Fettsäuren, Essigsäure und Buttersäure, und 30 % Gase (CO_2 + H). Der physiologische

Charakter dieser Gärung ist ganz verschieden von der „Grubengasgärung der Cellulose“ die HOPPE-SEYLER beschrieben hat, u. welche sich der Hauptsache nach durch eine Entw. von Gasen kennzeichnet (CO_2 und CH_4), ohne B. von anderen festen oder flüchtigen Prodd. Wahrscheinlich werden diese beiden Arten von Gärungen auch durch verschiedene Fermente hervorgerufen; das Ferment, welches bei der Gärung H erzeugt, ist das oben angeführte, der Grubengasbildner existiert als Kultur noch nicht; dafs es das Amylobakter sei, hat HOPPE-SEYLER nur aus den Angaben von VAN TIEGHEM geschlossen. Die Beobachtungen des Vf.'s machen es jedoch wahrscheinlich, dafs an der Grubengasgärung ein Bacillus beteiligt ist, der nichts mit dem Amylobakter gemein hat, aber auch verschieden von dem Bacillus fermentat. cellul. ist. (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **7.** 411—34. 23/3.) PROSKAUER.

F. W. J. Boekhout, *Über Dextranbildner.* Aus einer schleimig geronnenen Milch isolierte Vf. einen Streptococcus, den er *Streptococcus hornensis* nannte u. der die Eigenschaft besitzt, Nährmedien mit ziemlich hohem Rohrzuckergehalt in eine schleimige M. umzubilden. Derselbe Mikroorganismus fand sich im Zentrifugenschlamm der Milch, in Wasserproben, auf Blumen, aber nicht im Honig und auf Bienen, die noch nicht im Frühjahr geflogen hatten. Die Zahl der dextranbildenden Bakterienarten ist übrigens eine ziemlich grofse. Wir übergehen die Schilderung des morphologischen Verhaltens des Streptococcus hornensis u. erwähnen nur, dafs von den N-haltigen Stoffen das Pepton eine günstige N-Quelle für die Ernährung des Mikroben vorstellt, u. dafs die Dextranbildung bei Zutritt von O in gleicher Weise stattfindet, wie bei Abschlufs von O. Der auf Nährsubstraten, die Salze, Pepton u. 20% Rohrzucker enthalten, gebildete Schleimstoff giebt mit A. einen Nd., der zu 92,5% aus N-freien Substanzen besteht. Letztere liefern bei der Invertierung mit Schwefelsäure einen rechtsdrehenden Zucker (Dextrose), woraus Vf. schliefst, dafs der in A. unl. Körper Dextran ist. Das Filtrat von der Alkoholfällung gab nach dem Verdampfen des A. eine sirupartige M., die linksdrehend war, FEHLING'sche Lsg. reduzierte und nach dem Invertieren mit Salzsäure stärker reduzierte und das Licht stärker nach links ablenkte. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Lävulose. Vf. glaubt, dafs die Saccharose durch den Streptococcus hornensis nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6$$

zerlegt wird. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6.** 161—65. 16/2. [25/1.] Bakt. Lab. landw. Vers.-Stat. Hoorn in Holland.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Viola, *Feldspatstudien.* Vf. untersuchte (besonders optisch) folgende Feldspatvorkommnisse: 1. Periklin von der Weidalp im Habachthal; 2. *Albit von Amelia Co.* (Virginia) (Analyse 1 von STEPHANOWITSCH); 3. Albit vom Wallhornthörl bei Prägraten (Analyse von WEINSCHENK, Z. Krystall. **26.** 501; C. **96.** II. 508); 4. *Periklin vom Kramkogl* im Rauris (Analyse 2 von E. KRAUS); 5. Albit-Oligoklas von Bakersville (Nord-Carolina). Wegen der physikalischen Detailunters. sei auf das Original verwiesen.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe.
1.	67,75	19,96	0,51	0,10	—	11,06	99,38
2.	67,81	20,35	0,68	0,42	0,32	10,92	100,50.

(Z. Krystall. **32.** 305—37. Rom.) HAZARD.

R. Scharizer, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate II.* (Fortsetzung von Z. Krystall. **30.** 209; C. **98.**

II. 899.) 3. *Die Wechselwirkungen zwischen Lösungen des normalen Ferrisulfats und Eisenniederschlägen.* Vf. stellt die Ergebnisse seiner Unterss. in folgenden Sätzen zusammen: 1. Sowohl Eisenhydroxyd als auch Ndd. von basischen Ferrisulfaten werden von Lsgg. des normalen Ferrisulfats aufgenommen. — 2. Während sich der Lösungsprozefs bei den basischen Ferrisulfaten allem Anscheine nach ohne Zwischenrk. vollzieht, mufs das Eisenhydroxyd zuerst unter Mitwirkung eines Teiles des normalen Ferrisulfats in Fe_6SO_{12} umgewandelt werden, bevor seine Auflösung erfolgen kann. — 3. Die Menge des aufgelösten basischen Ferrisulfats ist bei gleichbleibender Temperatur eine Funktiou der Konzentration der Lsg. — 4. Wenn aber Eisenhydroxyd in die Rk. eintritt, so ist der Wert des Molekularquotienten $\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$ der Lsg. auch vom Verhältnis $Fe_L : Fe_F$ abhängig (Fe_L = Gesamteisengehalt der Lsg., Fe_F = Eisengehalt des Eisenhydroxyds). Er wird um so kleiner, je gröfser die Menge von Fe_F im Gegensatze zu Fe_L ist. — 5. Vorübergehend kann der Molekularquotient $\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$ der Lsg. unter 2,4 herabsinken, dauernd können aber in der Lsg. im höchsten Falle $3Fe_2S_2O_9$ neben $2Fe_2S_3O_{12}$ bestehen, was dem obigen Molekularquotienten entspricht. — 6. Das basische Ferrisulfat, $Fe_2S_2O_9$, welches durch diesen Auflösungsvorgang in der Lsg. neu entsteht, wird nicht allein durch Verdünnen der Lsg., sondern auch durch Erwärmen derselben wieder zersetzt. (Z. Krystall. **32**. 338—54. Czernowitz.) Hazard.

L. Brugnatelli, *Über Anatas und Brookit von der Piatta grande bei Sondalo im Veltlin.* Kalkspat, Eisenspat und Limonit überdecken in Drusen Quarz, Adular und wenig Albit, sowie schöne, kleine Krystalle von Anatas u. Brookit. Der Anatas ist sehr glänzend, undurchsichtig, eisenschwarz und besitzt durch das Vorwalten des stark quergestreiften {111} pyramidale Formen. — Die Brookitkrystalle besitzen starken Diamantglanz und sind vollständig undurchsichtig, weingelb bis rötlich. Charakteristisch ist eine kleine, tief dunkle (im durchfallenden Licht graublaue) Partie von triangulärer Gestalt, deren Farbe sich weder durch Glühen, noch durch SS. verliert, und welche die optischen Eigenschaften nicht ändert. Im übrigen wurde an den tafelförmigen Krystallen die Form {324} als neu aufgefunden, starker Pleochroismus beobachtet u. konstatiert, dafs die optische Axenebene für Rot u. Gelb parallel {001}, für Blau parallel {010} ist. (Z. Krystall. **32**. 355—58. Pavia.) Hazard.

W. Tarassenko, *Zur Frage des chemischen Bestandes des Plagioklas.* Vf. hat Labradorit von Selistsche, Gouvernement Wolinsk, analysiert. Nach dem Zerkleinern und Sieben wurden mit Thoulet'scher Fl. Portionen abgetrennt mit D. 1. 2,647 bis 2,669, 2. 2,669—2,675, 3. 2,675—2,680, 4. 2,680—2,710. Hieraus wurde bestimmt:

	SiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3 + TiO_2$	CaO	Na_2O	K_2O	Verlust bei 120° C.	Glühverl.
Maximum	55,33	28,44	0,42	10,32	5,37	1,26	0,11	0,36
Minimum	55,09	28,02	0,30	10,01	5,04	0,98	0,04	0,33
Differenz	0,24	0,42	0,12	0,31	0,33	0,28	0,07	0,03.

Vf. meint, dafs diese Tabelle deutlich zeigt, dafs Ca-Na-Plagioklas keine isomorphe oder morphotrope Mischung ist, sondern eine Verb. des Albit- und des Anorthitsilikates in ganz bestimmter Proportion. (Tagebuch der 10. Vers. russ. Naturf. u. Ärzte in Kiew **1898**. Nr. 10. 379—80; Z. Krystall. **32**. 423—24. Referent Worobieff.) Hazard.

P. v. Jeremejew, *Über Chrysolith-(Olivin-)Krystalle aus dem Meteoriten von Pawlodarsk.* Der 4,5 kg schwere, 1885 beim Dorfe Jamischewskij im Gouvernement

Semipalatinsk gefundene Meteorit ist ein typischer Pallasit, d. h. eine Eisenm. mit sehr grofsen Olivinen. Zahlreiche Hohlräume waren ihrer Begrenzung nach früher von Olivinen erfüllt. Die rotbraunen Olivine lassen verschiedene durch KOKSCHAROW und ROSE an denen des Pallaseisens erkannte Eigentümlichkeiten erkennen. ANTIPOFF fand für das Meteoreisen die Zus. 1., der Schreibersit für sich hatte die Zus. 2., welche mehr $(Fe, Ni, Co)_4P$ entspricht als der gewöhnlich angenommenen Formel $(Fe, Ni, Co)_3P$. Kleine, mit dem Magnet abgetrennte, stahlgraue Kryställchen und Täfelchen mit D. 7,5, die augenscheinlich regulär sind, hatten die Zus. 3. u. stehen hiernach dem Tänit, $Fe_6(Ni, Co)_2$, nahe. Der Olivin hatte die Zus. 4., Howardit (Hypersthen) und Magnetit zusammen ergaben 5.; wird davon MgO, SiO_2 und FeO abgezogen, die nach SHEPARD's Formel $FeO \cdot SiO_2 + MgO \cdot SiO_2$ dem Howardit angehören, so bekommen wir 93,62 FeO + Fe_2O_3 u. 6,38 NiO + Co, d. h. Magnetit, der dem des Tolucameteoriten nahe steht.

	Fe	Ni	Co	SiO_2	Ca	Mg	P	S	Cl	Cr, As	Graphit
1.	86,634	7,985	0,603	0,160	0,392	0,057	—	0,012	0,120	Spur	0,115
2.	65,13	24,23		—	—	—	12,40	—	—	—	—
3.	67,81	26,43		—	—	—	0	0	—	—	—

	C	CO_2	H_2O	O	Schreibersit	Howardit	Magnetit	Summe
1.	0,071	0,047	0,144	0,509	0,366	0,596	2,284	100,094

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	NiO + CoO	SnO_2 u. MnO_2	CaO, P, S	Summe
4.	39,80	0,27	—	16,34	43,68	—	Spur	—	100,09
5.	11,47	0,15	80,32		3,27	4,98	—	Spur	100,19.

(Bull. Acad. St. Pétersb. **8**. 4 u. **9**. 1; Z. Krystall. **32**. 424—26. Ref. WOROBIEFF.)
HAZARD.

P. v. Jeremejew, *Über Zeolithe und Calcit von Island.* Alle beschriebenen Krystalle sitzen mit Kalkspat und Quarz in Hohlräumen eines verwitterten Eruptivgesteins, und zwar sind es die folgenden: Nach {001} verzwillingte, dick tafelförmige oder horizontal-prismatische *Heulandite;* nach {001} verzwillingte, büschelförmige Aggregate von *Desmin; Natrolithe* mit {110}, {120}, {740}, {310}, {010}; *Calcite* mit {0001}, {08$\bar{8}$2}, {10$\bar{1}$1}, {01$\bar{1}$2}, {50$\bar{5}$2}, {42$\bar{6}$5}. (Bull. Acad. St. Pétersb. **9**. 5. 1898; Z. Krystall. **32**. 428. Ref. WOROBIEFF.) HAZARD.

P. v. Jeremejew, *Über Cerussit vom Altai.* Die 2—5 cm grofsen, zu einer schönen Druse vereinigten Krystalle stammen aus der SIRJANOWSK'schen Grube und bestehen aus vielen, von einer grauen, leicht abfallenden Rinde bedeckten Kryställchen in Zwillingslage zu einander. Beobachtet: {110}, {130}, {010}, {001}, {102}. ANTIPOFF fand:

H_2O	Unl.	PbO	CO_2	SO_3	ZnO	CdO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Summe
1,24	1,38	77,63	14,12	2,07	0,51	0,15	6,63	1,42	99,15

und meint, dafs Fe_2O_3 und Al_2O_3 zu dem zwischen den Kryställchen liegenden Gestein gehören. — Von der SALAIRSK'schen Grube am Altai werden ferner aragonit-, bezw. strontianitähnliche, sehr schöne Krystalle mit den seltenen Pyramiden: {14·14·1}, {331}, {221}, ferner {111} und {110} beschrieben (0,610128 : 1 : 0,722929). (Verh. der russ. mineralog. Ges. **36**. Protok. 12—15; Z. Krystall. **32**. 429. Ref. WOROBIEFF.)
HAZARD.

P. v. Jeremejew, *Über Brucit.* Krystalle, in blätterigen Brucit eingewachsen, von der NIKOLAJE-MAXIMILIANOW'schen Grube mit vorherrschender Basis und 1 : 1,52058. {10$\bar{1}$1}, {20$\bar{2}$1}, {04$\bar{4}$1}, {07$\bar{7}$5} (für den russischen Brucit neu) und ganz

schmal {01$\bar{1}$2}. (Verh. der russ. mineralog. Ges. **36**. Protok. 19—21; Z. Krystall. **32**. 430. Ref. Worobieff.) Hazard.

P. v. Jeremejew, *Über Pseudomorphosen von Steatit, Serpentin u. Epidot nach Olivin.* Das Material stammt von verschiedenen Vorkommnissen im Schischimsk'schen u. Nasjamsk'schen Gebirge (Ural). Zunächst grofse, nach {010} tafelförmige, schwarzbraune oder graubraune Krystalle, die nach Nikolajew's Analyse wenig veränderter Krystalle:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	Glühverl.	Summe
36,44	0,62	2,80	32,11	25,35	Sp.	1,68	99,00

dem *Monticellit* entsprechen. Ferner früher (Verh. der K. russ. mineralog. Ges. **5**. 438; **10**. 218—21) für Epidot nach Apatit oder für Bucklandit (Verh. der K. russ. mineralog. Ges. **5**. 439—40) erklärte Pseudomorphosen nach Olivin. Schliefslich solche, die aus Steatit u. Thon bestehen. Vf. meint, dafs der Olivin sich in Serpentin, dann (durch Einw. eines Al_2O_3-haltigen Silikats) in Epidot verwandelt habe, der letztere sei dann teilweise in Steatit und Thon übergegangen. (Verh. der K. russ. mineralog. Ges. **36**. 24—27; Z. Krystall. **32**. 430—31. Ref. Worobieff.) Hazard.

S. F. Peckham, *Was ist Parianit?* Vf. sucht die Frage zu beantworten, wie die chemische Struktur des Erdpechs von Trinidad durch Separation seiner Bestandteile erkannt werden kann, ohne dafs die letzteren bei dieser Separation zersetzt werden. Destillation führt nicht zum Ziele, da bei 100° unter H_2S-Entwickelung Zers. stattfindet. Hiernach bleibt nur der Weg, verschiedene Lösungsmittel nach einander einwirken zu lassen. Hierbei ist von vorn herein zu berücksichtigen, dafs die rohe M. ganz mit frischen pflanzlichen Substanzen durchsetzt ist, deren Zerfall analog dem im Torf vor sich gehenden verläuft. Von Lösungsmitteln verwendete Vf. PAe., Terpentinspiritus, Chlf. und HCl, welche z. Tl. auf die rohe M., z. Tl. auf die von anderen Lösungsmitteln gelassenen Rückstände einwirkte. Mit Sicherheit liefs sich feststellen, dafs die anorganischen Stoffe teils als solche, teils an organische gebunden zugegen waren, im übrigen aber war Vf. aus Mangel an Zeit, an Lösungsmitteln von festgestellter Reinheit u. an genügend grofsen Mengen von Lösungsprodd. nicht in der Lage, zu abschliefsenden Resultaten zu gelangen. (Journ. Franklin Inst. **139**. 161—93.) Hazard.

Analytische Chemie.

R. Grassini, *Amylxanthogensaures Natrium in der qualitativen Analyse.* Vf. hat das von Papasogli (L'Orosi **21**. 265; C. **98**. II. 991) zur Erkennung von Nickel und Kobalt angegebene Reagens — eine gelbgefärbte Lsg. gleicher Volume von 50%ig. NaOH, von reinem Amylalkohol und CS_2 — auch zum Nachweis anderer Metalle benutzt und dabei folgende Farbenrkk. beobachtet: Silber in ammoniakal. Lsg. färbt sich mit 2—3 Tropfen des Reagenzes intensiv blutrot; Blei wird in neutraler Lsg. pomeranzenfarbig, l. in Soda, Merkurosalze braunschwarz, Merkurisalze schmutziggelb, Antimon in salzsaurer Lsg. (in sauren Lsgg. mufs man etwas gröfsere Mengen des Reagenzes verwenden, als für neutrale, resp. alkal. Lsgg.) pomeranzenfarbig, Arsen in saurer Lsg. kanariengelb, Zinn in saurer Lsg. braun, Wismut in saurer Lsg. rotbraun, Kadmium in ammoniakal. Lsg. lebhaft gelb gefällt; Kupfer wird in sehr verd. ammoniakal. Lsg. rot gefärbt, Aluminium wird in nicht zu sehr verd. Na_2CO_3-Lsg. als weifser, gelatinöser Nd. gefällt, Eisen färbt sich in neutraler oder sehr verd. schwach saurer Lsg. intensiv gelbrot, Mangan verhält sich ähnlich wie Eisen, aber seine Rotfärbung ist weniger beständig, als die des Eisens. Chrom,

Zink, Calcium, Barium, Strontium, Magnesium, Kalium und Natrium zeigten keine Rk. — Vf. benutzt nun diese Rkk. zum Nachweis der verschiedenen Metalle in den einzelnen Gruppen der üblichen qualitativen Analysenmethode. In Gruppe I. — Ag, Pb und Hg — behandelt man die betreffende Lsg. dieser Metalle mit HCl, wäscht den entstandenen Nd. mit sd. W. und weist mittels amylxanthogensaurem Natrium a. im Filtrat das Pb und b. im Nd. nach Behandlung mit NH_3 das Hg und das Ag nach. In Gruppe II. mit den Untergruppen a. Pb, Hg, Cu, Bi u. Cd u. b. Sb, Sn, As (Au, Pt), sowie in den Gruppen III. Fe, Cr und Al, sowie IV. Mn, Zn, Co und Ni kann man gleichfalls mittels amylxanthogensaurem Natrium die einzelnen Metalle identifizieren. (L'Orosi **22**. 369—72. November 1899.) ROTH.

C. Schmidt, *Beitrag zur technischen Gasanalyse.* Bei der technischen Gasanalyse über W. erhält man nach Absorption der CO_2, der schweren KW-stoffe, des O und des CO einen Gasrest, der aus H, CH_4 u. N besteht. Zur Bestimmung dieser drei Gase ermittelt man meist den H in einem Teile des Gasrestes durch fraktionierte Verbrennung, CH_4 und N in einem anderen aus dem Ergebnis eines Explosionsvers. Man kann den H aber auch mit aus dem Explosionsvers. berechnen, wenn auch mit einer nur $^1/_4$ so großen Genauigkeit, wie durch Verbrennung.

Man nimmt 20 ccm Gasrest mittels einer Buntebürette ab, mischt in einer HEMPEL'schen Explosionspipette mit 125 ccm Luft u. entzündet. Nach Absorption der bei der Explosion entstandenen CO_2 wird die eingetretene Gesamtkontraktion abgelesen, u. der nicht zur Verbrennung gebrauchte O, der etwa 2—5 ccm betragen soll, durch Absorption mit P bestimmt. Der Rest ist N. Zieht man von demselben den mit der Luft zugesetzten N ab (= Luft × 0,791), so erhält man den N des Gasrestes. Zur Berechnung dienen die Formeln:

$$H = {}^4/_3\,(K + C) - 2\,V_0 \qquad CH_4 = V_0 - {}^1/_3\,(K + C),$$

worin V_0 der Verbrauch an Sauerstoff, C die Kontraktion und K die entstandene CO_2 bedeuten. Vf. giebt zwei Analysen von Steinkohlengas u. carburiertem Wassergas, welche zeigen, daſs bei dieser vereinfachten Art der Bestimmung von H eine hinlängliche Genauigkeit und Übereinstimmung mit den durch fraktionierte Verbrennung des H gefundenen Werten erhalten wird. (J. f. Gasbel. **43**. 231—32. 24/3. Hamburg.) WOY.

R. Abegg und W. Herz, *Die analytische Trennung und Erkennung der Säuren.* Vff. teilen einen von ihnen erprobten *systematischen Analysengang der Säuren* mit, der in ein und derselben Lsg. nach einander alle Bestandteile zu ermitteln gestattet. In diesem Gang werden die Anionen folgender SS. getrennt und nebeneinander erkannt, von denen jedoch einige neben einander nicht beständig sind, so daſs nach Auffindung des einen auf die mit ihm unverträglichen, anderen Anionen nicht mehr geprüft zu werden braucht: H_2CO_3, HCN, H_2SO_3, HNO_2, H_2S, $C_2H_4O_2$, HF, $H_2C_2O_4$, $H_2C_4H_4O_6$, H_3AsO_3, H_3AsO_4, H_3PO_4, H_2CrO_4, H_2SO_4, H_2SiF_6, H_4FeCy_6, H_3FeCy_6, HCNS, HCl, HBr, HJ und HNO_3. Zuerst werden durch die starke HCl oder HNO_3 die schwachen SS. in den undissociierten Zustand übergeführt und dessen charakteristische Merkmale zur Erkennung dieser SS. benutzt. Als Gruppenreagenzien, die eine gute Differenzierung und Trennung ermöglichen, werden die Kationen Ca'', Ba'', Zn'', und zwar in Form von Chloriden oder Nitraten benutzt. Auf das Ion Cl', resp. NO_3' muſs natürlich auſserhalb des Analysenganges geprüft werden. Wegen der Einzelheiten dieses Analysenganges vergleiche das Original. (Z. anorg. Chem. **23**. 236—39. 31/3. [Januar.] Breslau.) DÜSTERBEHN.

Eug. Ackermann, *Zur quantitativen Bestimmung des Ozons der Ozoniseure groſser Dimensionen.* Hierzu läſst man 4 l Luft durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lsg. von KJ gehen und titriert das frei gewordene Jod mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$

n. Thiosulfat. Vf. bespricht die Fehlerquelle und die Gründe der Ungenauigkeit dieser Methode. Diese beruhen teils auf der Schwierigkeit, eine Durchschnittsprobe so zu erhalten, daſs eine Umrechnung angängig ist, teils darauf, daſs die Fehler sich sehr stark multiplizieren, aus welchem Grunde auch schon geringe Verunreinigungen des verwendeten KJ sich bedeutend bemerkbar machen. Eine gute, industrielle Methode ist noch zu schaffen. (Chem.-Ztg. **24**. 235—36. 21/3. Belem do Para. Brasilien.) Woy.

C. Elschner, *Der Rückgang der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten.* Nach Vf.'s Erfahrungen sind Sesquioxyde, wenn sie im Rohmaterial als Phosphate, Eisen auch als Oxydhydrat, enthalten sind, nur in beschränktem Maſse als für die Fabrikation schädlich zu betrachten. Ein Rückgang in ungedarrtem Superphosphat wird nur bei sehr hohem Gehalt an R_2O_3 beobachtet. In scharf gedarrtem Superphosphat kann bei hohem R_2O_3 ein erheblicher Rückgang eintreten. Ein Thonerdegehalt in Form von Phosphat ohne Eisen verdient nur Beachtung bei auſserordentlicher Höhe. R_2O_3 als Silikat, Silikophosphat, oder Thon, ebenso Kalksilikat bedingen einen starken Rückgang. Da z. B. Floridaphosphat völlig in Thon eingebettet vorkommt, so ist die Ggw. von Thon sehr leicht gegeben und dieser dem Phosphat namentlich als Staub beigemengt, weshalb sich bei der Fabrikation oft ein Sieben des Rohmaterials empfiehlt.

Vf. spricht sich für Einführung neuer Usancen im Phosphathandel aus. Die bisherige Eisenoxyd- und Thonerdeklausel in ihrer jetzigen Form sollte verlassen werden, für einen Gehalt an chemisch gebundener Kieselsäure im Phosphat ein Preisabzug gestattet sein. (Chem.-Ztg. **24**. 252. 24/3.) Woy.

Joseph W. Richards und **Norman S. Powell**, *Ersatzmittel für Salzsäure bei der Prüfung auf Carbonate.* Vff. suchten, die Salzsäure als Reagens auf natürliche Carbonate in den tragbaren Reagenzienkästchen durch eine andere feste S. zu ersetzen, und finden von den untersuchten vier SS. (Citronen-, Wein-, Oxalsäure und Kaliumdisulfat) die *Weinsäure* in heiſser 20%iger Lsg. als die geeignetste, der die *Citronensäure* nur wenig nachsteht. Aus der Stärke der Entw. der CO_2 läſst sich in manchen Fällen mit Sicherheit auf die Art des Carbonates schlieſsen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 117—21. März. [23/1.] Lehigh Univ.) Ruff.

Adolf Jolles, *Eine einfache und zuverlässige Methode zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn.* Schuhmacher und Jung (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **42**. 138; C. **99**. I. 1296) haben nach der Methode des Vf.'s keine übereinstimmenden Resultate erhalten. Den Grund sieht Vf. in der Verwendung von Gold mit nicht genügend groſser Oberfläche und giebt an, daſs am besten Gold in Form eines galvanisch niedergeschlagenen Überzuges verwendet wird. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 159. 22/3.) Siegfried.

M. Zecchini, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung des Kupfers für den Gebrauch des Weinbaues.* (L'Orosi **22**. 372—76. — C. **99**. I. 1085.) Roth.

B. M. Pilhashy, *Vergleichung einiger Reaktionen auf Formaldehyd.* Nicht allein *Formaldehyd*, sondern auch die meisten anderen Aldehyde geben die Rkk. mit fuchsinschwefliger S., mit Phenol u. Schwefelsäure u. mit Diazobenzolsulfosäure. *Neſsler's Reagens* fällt auſser Formaldehyd auch Acetaldehyd. — *Die Rk. von Trillat* mit Dimethylanilin und Schwefelsäure zeigt nicht die Ggw. von Formaldehyd an, sondern ist eine Rk. des Dimethylanilins u. seiner Salze. — Die Grenze der *Rk. von Lebbin* ist bei einer Formaldehydkonzentration von 1 : 200 000 erreicht. — Die Rk. mit *Morphinchlorhydrat* und Schwefelsäure tritt nur bis zu einer Verd. 1 : 1000 ein. — *Phenylhydrazinchlorhydrat* scheint das beste Reagens auf Formaldehyd zu sein. Die

grüne Färbung tritt, selbst bei einer Verd. 1:250000, nach 10 Min. langem Sieden deutlich auf. — *Rimini's Rk.* (Phenylhydrazinchlorhydrat, Nitroprussidnatrium und NaOH) giebt noch bei 1:1000000 deutliche Blaufärbung, die rasch durch Grün, Gelb und Hellbraun in Rot übergeht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22.** 132—35. März. [5/2.] Cincinnati.) Ruff.

Josef Messinger, *Bemerkungen zur Abhandlung von W. Fresenius u. L. Grünhut: „Kritische Untersuchungen über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure“.* W. Fresenius und L. Grünhut haben (Z. anal. Ch. **38.** 292) die jodometrische Methode von Messinger und Vortmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23.** 2753) zur Bestimmung von *Salicylsäure* und *Phenolen* als unbrauchbar kritisiert. Vf. giebt ausführlich die Bedingungen an, unter denen genaue Resultate erzielt werden. *Salicylsäure* wird in überschüssigem Alkali gel., auf 60—65° erwärmt, mit $^1/_{10}$ n. Jodlsg. bis zur dunkelbraunen Färbung versetzt, bei 60—65° 5 Minuten geschüttelt, wobei sich ein roter Nd. absetzt; die klare Fl. wird nach dem Ansäuern entweder ganz filtriert u. das Jod mit Thiosulfat zurückgemessen, oder man nimmt einen aliquoten Teil. Der nach der Gleichung:

$$C_6H_4(OH)\cdot CO_2Na + 3NaOH + 3J_2 = C_6H_2J_2(OJ)\cdot CO_2Na + 3NaJ + 3H_2O$$

gebildete Nd. von *Dijodsalicylsäurejodid* ist einheitlich. — Wismutsalicylat wird erst in verd. Salzsäure gel. und dann das Wismuthydroxyd mit Natronlauge gefällt und abfiltriert; Merkurisalicylat direkt mit Natronlauge behandelt; *Salol* wird mit überschüssigen Alkalien verseift. *Phenol* wird in Ggw. von 6 Mol. Natron und Zusatz von Jodlsg. bis zur Braunfärbung bei 60—65° glatt gefällt. *Thymol* fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur; *β-Naphtol* erst bei 65—70°; hierbei reagieren auf 1 Mol. 3 Jodatome unter B. von *Dinaphtoldijodid* [? $C_{10}H_6(OJ)\cdot C_{10}H_6\cdot OJ$]. (J. pr. Chem. [2] **61.** 236—48. 17/3. [18/2.] Ofen-Pest. Techn. Lab. der chemischen Fabrik Dr. Th. Heidelberg.) Rassow.

Norman Leonard, *Die Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht, Fett und fettfreier Trockensubstanz in Milch.* Vf. legt seinen Berechnungen ein Material von 137 nach derselben Methode analysierter Milchproben zu Grunde. Denkt man sich G die Dichte, F das Fett und S die fettfreie Trockensubstanz einer Milch durch die Gleichung $G = Ss - Ff$ verknüpft, worin s und f die Einheiten der Dichte sind, (Wasser = 1000), um welche diese durch je 1% fettfreie Trockensubstanz und Fett erhöht oder erniedrigt wird, so erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate die Werte

$$G = 3{,}905\ S - 0{,}815\ F.$$

Hieraus kann man, da T die gesamte Trockensubstanz $= S + F$ ist, berechnen $F = 0{,}827\ T - 0{,}212\ G$. Vergleicht man das nach dieser Formel berechnete Fett mit dem analytisch gefundenen, so gehen die Abweichungen von — 0,33 bis + 0,35. In 70% der Proben ging der Fehler nur bis 0,1%, bei 90% bis 0,2%.

Richmond hat (The Analyst **18.** 169; C. **92.** II. 582) darauf hingewiesen, daſs die Fehlergröſse mit der Jahreszeit wechselt und unabhängig ist von der Menge des Fettes. Mit steigender fettfreier Trockensubstanz fällt aber der berechnete Fettgehalt höher aus, als der gefundene. Nach der Methode der kleinsten Quadrate würde sich übrigens statt der aus der ersten Gleichung abgeleiteten Werte ergeben

$$F = 0{,}809\ T - 0{,}205\ G,$$

welche Gleichung sich aber für die praktische Rechnung mit der ersten deckt.

Die Werte für s und f ändern sich in etwas ungleicher Weise, aber doch so, daſs, wenn die Abweichungen des berechneten und gefundenen Fettes ihren gröſsten Wert haben, s und f ein Minimum erreichen und umgekehrt. Geht man in An-

betracht dessen von der Gleichung aus $F = aT - bG + K$, worin K eine Zahl ist, die sich der Jahreszeit entsprechend ändert, aber um weniger als 0,002, so erhält man die Werte:

$$F = 0{,}796\ T - 0{,}210\ G + 0{,}30.$$

Vergleicht man die hiernach berechneten Fette mit den gefundenen und ordnet sie nach Monaten, so erhält man eine Kurve, deren Minimum im Februar (— 0,13) und deren Maximum (+ 0,12) im August liegt. Bei 75% der Analysen liegt die Abweichung bis 0,1%, bei 94% bis 0,2%. Zum gewöhnlichen Gebrauch kann die vereinfachte Formel:

$$F = \frac{4}{5}\left(T - \frac{G}{4}\right)$$

dienen. Die Fettwerte nach der von RICHMOND (The Analyst **20**. 57; C. **95**. I. 795) gegebenen Formel $T = \frac{G}{4} + \frac{6}{5} F + 0{,}14$ weichen von denen nach Vf.'s Formel berechneten nach oben ab, wenn die Trockensubstanz 10% übersteigt, nach unten bei geringerer Trockensubstanz, ohne daſs aber die Differenz 0,1% erreicht. (The Analyst **25**. 67—69. März.) WOY..

H. Schrott-Fiechtl, *Über das Konservieren von Milchproben zum Zweck der Untersuchung.* Der Zusatz von Lsgg. konservierender Mittel hat gewisse Nachteile, besonders macht er eine Korrektur der Resultate erforderlich, welche die durch den Zusatz hervorgebrachte Verdünnung der Milch wieder ausgleicht. Vf. verwendet daher kein Konservierungsmittel, sondern pasteurisiert die Proben intensiv in einem Kessel mit herausnehmbarem Drahtgestell für die Gläser; hierfür wird der vom Vf. früher (Milch-Ztg. **28**. 630) beschriebene Thermophorschmalzkessel benutzt. Derselbe wird mit sd. W. gefüllt, 8—10 Min. ziehen gelassen, u. dann werden die Proben bei 78—82° hineingestellt (1—2 Stdn. lang). Das W. hat dann noch etwa 70—72°. Nach dem Herausnehmen werden sie gut verkorkt ins Bassin eines flieſsenden Brunnens gesetzt. Solche Proben halten sich 14 Tage lang. (Milch-Ztg. **29**. 180. 24/3.) PROSKAUER.

J. Lewkowitsch, *Zur Trennung der Ölsäure von anderen Fettsäuren.* TWITCHELL gründet eine Trennung der Ölsäure und anderer fl. SS. von festen Fettsäuren auf die Unlöslichkeit der Sulfosäuren in PAe., welche man erhält, wenn man ein Gemisch von Ölsäure oder SS. des Charakters der Ölsäure mit 85%iger Schwefelsäure behandelt. Vf. hat diese Methode als völlig unbrauchbar befunden. Eine Ölsäure mit der Jodzahl 82,27, die hiernach ca. 90% reine S. enthalten müſste, gab nach TWITCHELL 21,6—25% feste Fettsäuren, wenn man den PAe. nur kürzere Zeit mit den SS. in Berührung lieſs, beim Stehenlassen über Nacht immer noch 17,8—18,7%. Eine andere Ölsäure mit der Jodzahl 84,16, welche hiernach nur ca. 7,2% feste Fettsäuren enthalten kann, gab deren nach TWITCHEL 35,3—44,3%. Bei starker Abkühlung und längerem Stehenlassen wurden die Resultate etwas besser, es wurden aber immer noch 15,3—16,6% feste Fettsäuren bestimmt.

FARNSTEINER giebt (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 1; C. **99**. I. 545) eine Methode zur Trennung der Ölsäure von weniger gesättigten Fettsäuren unter Benutzung der Unlöslichkeit der Bariumoleate in k. Bzn., das etwas A. enthält. Auch diese Methode hat sich beim Vf. als unbrauchbar erwiesen, da Bariumoleat nicht unl. in Bzn. ist, noch weniger aber in dem vorgeschriebenen Gemisch von Bzn. und A. (The Analyst **25**. 64—66. März. [7/2.].) WOY.

P. Welmans, *Die Hübl'sche Jodadditionsmethode.* Vf. hatte (Pharm. Ztg. **38**. 219; C. **93**. I. 960) zur Herstellung einer haltbaren HÜBL'schen Jodlsg. eine Mischung von Essigsäure mit Essigäther oder Äthyläther empfohlen. Die Haltbarkeit ver-

schiedener Jodlsgg. läfst sich aus folgenden vergleichenden Bestimmungen erkennen: Eine Jodsublimatlsg., welche am 25/4. 1898 unter Verwendung von Ä. und Essigsäure hergestellt worden war, zeigte am 27/5. 0,6%, am 7/8. 4,9%, am 1/2. 1899 10%, am 7/3. 11,1%, am 20/4. 12,8% Jodverlust. Eine am 22/3. 1898 mit Essigäther und Essigsäure hergestellte Lsg. verlor bis zum 25/3. 0,16%, 7/8. 6,2%, 7/3. 1899 10,0% Jod. Eine am 9/12. 1897 mit absol. A. bereitete Lsg. hatte am 7/3. 1898 20%, am 16/3. 21,3%, am 7/8. 34,3%, am 12/3. 99 69% Jod verloren. Eine mit 95%igem A. hergestellte Lsg. hatte nach 24stündigem Stehen einen Gehalt von 28,1 g Jod, sie hatte nach 15 Monaten, im Januar 1898, 54,5%, am 12/3. 1899 75% Jod verloren. Eine zur Hälfte mit absol. A., zur Hälfte mit Essigsäure hergestellte Lsg. zeigte nach 15 Monaten 55% Jodverlust, wobei sich bedeutende Mengen Essigäther gebildet hatten. Eine am 21/3. 1899 nach Waller hergestellte Lsg. zeigte einen Jodverlust am 2/5. von 1,04%, am 9/5. von 1,07%, am 15/3. von 1,26%, am 26/5. von 2,6%, am 21/6. von 5,8%, am 15/8. von 10,2%, am 17/2. 1900 von 22,66%. Bei vielfach wiederholter Anfertigung der einzelnen Lsgg. bewegte sich die Jodabnahme immer in derselben Bahn. Am besten hat sich also die Lsg. mit Essigäther und Essigsäure gehalten.

Vf. teilt ferner eine gröfsere Zahl von Analysen mit, bei denen er den Einflufs von Zeit, Jodüberschufs und Temperatur auf den Ausfall der Jodzahlen studiert hat. Die Wirkung dieser drei Faktoren macht sich bei den Fetten in sehr verschiedener Weise bemerklich. Bei Schweinefett ist der Jodüberschufs von gröfserer Bedeutung, als die Dauer der Einwirkung, bei Mandelöl macht sich keiner dieser beiden Faktoren besonders bemerklich, ebenso bei Baumwollsamenöl, bei welchem wiederum der Einflufs der Temperatur unverkennbar ist. Bei Ricinusöl kommt die Zeitdauer der Einwirkung besonders zur Geltung, Mohnöle verhalten sich sehr ungleich. Bei Leberthran kommt an erster Stelle die Temperatur, dann die Zeit, zuletzt der Jodüberschufs in Betracht. Bei einigen Verss. wurden Lsg. und Ölprobe über Jahresfrist beiseitegestellt und dann die Bestimmung der Jodzahl wiederholt. Die Jodzahlen wichen jedoch von den erst gefundenen nur um ein Geringes ab.

Bemerkenswerte Beobachtungen hat Vf. bei Bestimmung der Jodzahl des durch Ä. aus Schokolade oder Kakao extrahierten Kakaofettes gemacht. Nach Verjagen des Ä. bei 45—50° zeigte das Kakaofett öfters, namentlich bei stark gebrannten oder schalenhaltigen Präparaten, einen ungemein scharfen, die Nasenschleimhäute stark reizenden Geruch, der durch mehrstündiges Trocknen des Fettes bei 100—105° verschwand. Die Jodzahlen solcher Fette, 47,5 und 53,1, fielen nach dem Trocknen auf 35,8 und 36,1. Der störende Faktor konnte dem Fette durch Waschen mit W. von ca. 50° entzogen werden und erwies sich als Acroleïn. Bei reinen Kakaofetten hat Vf. nach Waller immer 1—2 Einheiten niedrigere Jodzahlen gefunden, als wie nach Hübl oder seiner Methode.

Vf.'s Methode ist von E. Dieterich, I. Decennium seiner Annalen S. 55, nicht günstig kritisiert worden. Die dort gerügte schlechte Übereinstimmung mit den ursprünglichen Hübl'schen Zahlen glaubt Vf. durch die jetzt mitgeteilten Beleganalysen als nicht vorhanden erwiesen zu haben. Was die Unannehmlichkeit des Pipettierens der Lsg. betrifft, so empfiehlt Vf., auch aus Gründen gröfserer Genauigkeit, Glashahnbüretten mit automatischer Nullpunkteinstellung.

Die Welmans'sche Lsg. wird bereitet, indem man 30 g Jod, 30 g gepulvertes Sublimat und 500 g Eg. zusammen in einen Literkolben giebt, so viel Essigäther hinzufügt, dafs man noch bequem schütteln kann, und nach Lösen der Substanzen mit Essigäther zur Marke auffüllt. Diese Lsg. ist selbst ein vorzügliches Lösungsmittel für alle Fette und Öle, so dafs ein Zusatz von Chlf. fortfällt. (Z. öffent. Ch. 6. 86—96. 15/3. [19/2.] Köln. Lab. der Schokoladenfabrik Gebr. Stollwerck.) Woy.

W. H. Hess und **R. E. Doolittle**, *Methoden zum Nachweis von „Prozeſs“- oder aufgefrischter (renovated) Butter.* Aus unverkäuflicher Butter wird durch Umschmelzen, Entfernen des Quarkes und Einrühren von Milch sog. „*Prozeſsbutter*“ hergestellt, die sich von guter Butter also nicht im Fett, sondern nur in den Proteïden unterscheidet. Dieser Unterschied macht sich in folgenden Punkten geltend: Während gute Butter beim Erhitzen schäumt, stöſst und spritzt Prozeſsbutter, wie wasserhaltiges Fett. Isoliert man die Proteïde durch Schmelzen der Butter, Abgieſsen des Fettes und Extraktion mit Ä., so bilden diese bei guter Butter eine amorphe, gleichmäſsige, bei Prozeſsbutter eine körnige, nicht zusammenhängende M. Läſst man die Butter bei 45° sich klären (Prozeſsbutter wird selbst nach 24 Stunden noch nicht klar), gieſst das Fett von dem W. ab, filtriert letzteres und kocht, so erfolgt bei Ggw. von Prozeſsbutter nicht bloſs milchige Trübung, sondern die B. eines flockigen, weiſsen Nd. Das in dieser Weise bestimmbare Verhältnis der Caseïne zu den Albuminen ist für Prozeſsbutter gleich 9 : 1. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 150—52. März. [14/2.] Michigan dairy and food departm.) Ruff.

X. Rocques, *Bestimmung der schwefligen Säure im Wein.* Vf. hat eine für Weinbauer und Kaufleute bestimmte Schnellmethode zur Feststellung des Gehaltes an schwefliger S. in Weiſsweinen ausgearbeitet und verwendet den App. Fig. 43. Die in Anwendung kommenden Reagenzien werden jedoch nicht genau mitgeteilt. Man füllt das Schüttelgefäſs bis *V* mit Wein, bis *P* mit einer Alkalilsg., schüttelt, läſst $^1/_4$ Stunde ruhig stehen, giebt bis *I* eine Indikatorlsg. zu, dann aus dem Meſszylinder 10 Tle. einer S., schüttelt und fügt weiter 20 Tle. einer Jodlsg. zu. Bleibt die Fl. farblos, so sind mehr als 20 cg schweflige S. im Liter Wein, weniger, wenn die Flüssigkeit blau oder grün wird. Durch Zugabe von weniger Jodlösung lassen sich geringere Mengen schwefliger S. analog bestimmen. Der Apparat ist von Dujardin, Paris, rue Pavee, zu beziehen. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 92—94. 15/3.) Woy.

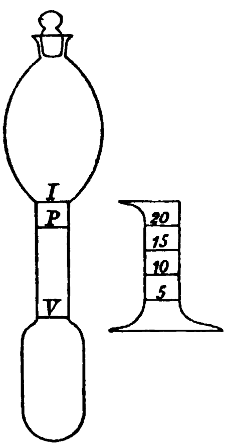


Fig. 43.

E. Rudeck, *Urinskala.* Vf. benutzt ein Spitzglas, das verschiedene Marken zur Verdünnung des Harns für die Zuckerbestimmung und solche für die Reagenzien zur Eiweiſsfällung trägt. Das Glas wird auf eine feste Tafel angebracht, welche Skalen für Prozente Eiweiſs, Prozente Zucker und Marken für die Schätzung der Menge von Harnsedimenten zeigt. Die Skalen sind empirisch festgelegt. Der Zucker wird durch Titration einer stets gleichen Menge Fehling'scher Lsg. bestimmt, der Harn wird hierzu mit Hilfe des Glases entsprechend verd. und der nicht zur völligen Reduktion der Fehling'schen Lsg. verbrauchte Teil des Harns im Glase zurückgemessen. Das Eiweiſs wird im Glase durch eine Mischung von Acid. picronitr. 2,0, W. 10, Natr. sulf. sicc. 0,2, Spir. rectificatt. ad 100 gefällt und nach 24 Stdn. die abgesetzte Schicht abgelesen. (Pharm. Ztg. **45**. 221. 21/3. Breslau.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Apparate. **Werner & Pfleiderer,** Cannstatt, Württ., *Verfahren zur kontinuierlichen Destillation und kontinuierlichen und selbstthätigen Fraktionierung und zur partiellen Rektifikation der Fraktionen.* Die in ununterbrochenem Strom dem Destillationsapparate zugeführte Fl., welche sich aus Stoffen von verschiedenem Siedepunkt zusammensetzt, wird bis auf ihre nicht destillierbaren oder nicht zu gewinnenden, höher sd. Teile verdampft, worauf die Destillationsrückstände den Verdampfer automatisch und kontinuierlich verlassen, während die Dämpfe durch mehrere hinter einander liegende Kondensatoren geführt werden. In den Kondenskammern derselben werden sie dadurch gekühlt und stufenweise kondensiert, dafs sie ihre Wärme an die in den Kühlkammern befindlichen Fl., welche aus den in den Kondenskammern der entsprechenden folgenden Kondensatoren kondensierten, noch w. Fraktionen bestehen, abgeben und sie zum Sieden erhitzen, wobei die in den Kühlkammern durch die sie umgebende Luft oder durch ein anderes Kühlmittel nicht wieder kondensierten, niedrigst sd. Anteile der Dämpfe dieser Kühlflüssigkeiten in die Kondenskammern der entsprechenden folgenden Kondensatoren, in denen sie ursprünglich kondensiert waren, geleitet, dort wieder teilweise kondensiert, wieder in die Kühlkammern zurückgeleitet und wieder teilweise verdampft werden. Dieser Prozefs wiederholt sich, bis die höchst sd. Anteile als fertige Fraktion die Kühlkammern verlassen, die niedrigst sd. aber in die diesen zweitfolgenden Kondensatoren übergetreten sind, wodurch die ursprünglichen Dämpfe in den hinter einander folgenden Kondensatoren mit immer niedriger sd. Anteilen der in den Kühlkammern so rektifizierten Fraktionen bereichert werden. (Patentbl. **21.** 215. DRP. 106713. 26/7. 98.)

Kaliwerke Aschersleben und **Konrad Kubierschky,** Aschersleben, *Verfahren zur Zerlegung von Gas- und Dampfgemischen.* Die Trennung von Gasgemischen soll durch Absorption unter Druck und Kälte und nachherige Druckentlastung, bezw. Temperaturerhöhung erfolgen. Um eine schärfere Zerlegung der Gasgemische und eine Regeneration der Löseflüssigkeit herbeizuführen, wird die zur Absorption bereits benutzte Fl. bei niederem Druck und erhöhter Temperatur im Gegenstrom mit Rohgas behandelt. Infolge des aufserordentlich niedrigen Partialdruckes des Rohgases giebt die Löseflüssigkeit noch die Hauptmenge des bei hoher Temperatur und niedrigem Druck nach der vorhergehenden Absorption gel. gebliebenen Gases an das Rohgas ab, wodurch dieses für die folgende Absorption geeigneter gemacht wird, während die Löseflüssigkeit selbst für eine erneute Absorption dadurch regeneriert wird. (Patentbl. **21.** 216. DRP. 107504. 8/9. 98.)

Hermann Blau, München, *Apparat zur Trennung von Gasgemischen durch Absorption.* (Patentbl. **21.** 323. DRP. 107983. 17/11. 97.)

Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon, *Verschlufs für leicht flüchtige Flüssigkeiten enthaltende Glasbehälter.* (Patentbl. **21.** 281. DRP. 108133. 25/8. 98.)

Gesundheitspflege. **William Henry Beach,** East Castle, Bridgenorth, Salop, England, *Thermokautervorrichtung.* Die Spitze, bezw. Schneidkante, welche an der mit einem regelbaren Gemisch aus Gas und Luft gespeisten und mit einer verschliefsbaren Verbrennungs-Gasaustrittsvorrichtung versehenen Verbrennungskammer aus Platin angeschweifst ist, besteht aus Iridium, Osmium-Iridium oder einer Legierung aus Platin und Iridium. (Patentbl. **21.** 341. DRP. 107125. 29/12. 97.)

J. Schultze, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung kohlensäurehaltiger Moorbäder mittels kohlensaurer Salze.* Dem fertig gemischten, erwärmten Schlamme des Moorbades wird ein einfach oder ein zweifach kohlensaures Salz zugesetzt. Beim Verrühren des Ganzen entstehen moorsaure Salze und Kohlensäure. Diese wird von dem Moorbrei fest gehalten, so dafs sich der Badeschlamm schaumig anfühlt und beim Zerdrücken feinblasig knistert. (Patentbl. **21.** 280. DRP. 107867. 7/10. 98.)

Desinfektion. **P. Thimm**, Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von Desinfektionsmitteln zur Einführung in Körperhöhlen.* Borsäure, essigweinsaure Thonerde, Zucker und Stärke werden fein gepulvert und innig mit einander vermischt. Mit diesem Gemenge werden Sirup, Spiritus, Glycerin und Salzsäure gründlich verrieben u. aus der M. werden flache Körper hergestellt. Das Präparat, bei dessen Herstellung die Verwendung fettiger und leimiger Stoffe absichtlich vermieden ist, soll als Schutzmittel gegen Geschlechtskrankheiten und zur Behandlung von Frauenkrankheiten benutzt werden. Seine wss. Lsg. reagiert sauer und fällt Eiweifs. (Patentbl. **21**. 234. DRP. 107735. 13/1. 99.)

Otto Prinz, Sesto Fiorentino, Italien, *Verfahren zur Herstellung eines Präparates und Anwendung desselben zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten der Anbaugewächse.* Kupfersulfat und Kalkacetat werden in molekularen Verhältnissen mit einander gemischt und dann in W. eingetragen. Um den natürlichen Kalkgehalt des verwendeten W. unschädlich zu machen, kann dem Pulver Alaun oder dergleichen zugesetzt werden. Die beiden Hauptbestandteile des Präparates setzen sich im W. in neutrales wasserlösliches Kupferacetat und in Kalksulfat um. Das Präparat wirkt demnach auf die mit ihm benetzten Pflanzen nicht ätzend ein. Infolge seines Gipsgehaltes hinterläfst es auf den Blättern deutlich sichtbare Spuren. Von der Bordelaiserbrühe unterscheidet es sich dadurch, dafs es das Kupfersalz in einer wasserlöslichen Form enthält; dieses Verhalten des Kupferacetates befördert seine gute pilztötende Wirkung. (Patentbl. **21**. 285. DRP. 107920. 17/2. 98.)

Wasserreinigung. **M. M. Rotten**, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Wasser.* Zur Reinigung von Abwässern sollen diese gleichzeitig mit Eisen, bezw. dessen Verbindungen und Ozon behandelt werden, wodurch gegenüber der bekannten Behandlung mit diesen Stoffen allein, ein bedeutender Reinigungseffekt sowohl bezüglich der organischen Substanz wie auch der Bakterien erzielt wird. Das Verf. wird in der Weise ausgeführt, dafs Eisen oder dessen Verbindungen mit dem zu reinigenden W. in geeigneten Trommeln gemischt werden, in welchen diese Mischung gleichzeitig der Einw. von Ozon ausgesetzt wird. (Patentbl. **21**. 270. DRP. 107984. 16/10. 98.)

Filter. **Wilhelm Sommer**, Fürth i. B., *Filterpresse.* (Patentbl. **21**. 344. DRP. 106732. 11/2. 99.)

Axel Krefting, Christiania, *Apparat zur Filtration schwer filtrierbarer Flüssigkeiten.* Die Filtration von schwer filtrierbaren Fl. wird so ausgeführt, dafs diese eine Reihe von Geweben passieren, die sich kontinuierlich in Bewegung befinden, und von denen durch geeignete Vorrichtungen die auf diesen Geweben festklebenden Stoffe immer wieder entfernt werden. (Patentbl. **21**. 217. DRP. 107624. 25/11. 98.)

Andrew M. Knoble, Chicago, *Aus in einem Gehäuse fest angeordneten Filterelementen bestehendes Filter.* (Patentbl. **21**. 210. DRP. 107251. 22/6. 98.)

Kälte- und Eiserzeugung. **Gust. Ullrich**, Ratingen b. Düsseldorf, *Spiralkühlapparat mit Entlüftungsvorrichtung.* (Patentbl. **21**. 324. DRP. 107100. 19/2. 99.)

Johann Ziegler, Dresden, *Kühlschrank mit Kühlung durch Flüssigkeitsverdampfung im Vakuum.* (Patentbl. **21**. 324. DRP. 107115. 28/12. 98.)

Trockenvorrichtungen. **Georg W. Barth**, Ludwigsburg, *Röstvorrichtung, insbesondere für Kaffee.* (Patentbl. **21**. 265. DRP. 106218. 27/3. 97.)

Heinrich Herberz, Dortmund, *Trockenvorrichtung mit umkehrbarer Heizung.* (Patentbl. **21**. 264. DRP. 106219. 29/6. 98.)

Michael Hauck, Kaiserslautern, *Trockenvorrichtung für Maccaroni.* (Patentbl. **21**. 264. DRP. 106484. 21/1. 99.)

Andreas Freitag, Amsterdam, *Verfahren und Vorrichtung zum Betrieb von Schleudermaschinen.* (Patentbl. **21**. 351. DRP. 107092. 15/3. 99.)

Max Güttner, Chemnitz, *Ununterbrochen wirkende Schleudermaschine mit kegelähnlichen, drehbaren Siebkörben.* (Patentbl. **21**. 351. DRP. 106703. 18/12. 98.)

Vakuumtrockenapparat, G. m. b. H., Berlin, *Vakuumtrockenvorrichtung.* (Patentbl. **21.** 265. DRP. 106705. 23/4. 99.)

Elektrochemie. **Maurice Hazard-Flamand**, Boulogne sur-Seine, Frankreich, *Flüssigkeitsverschlufsdiaphragma für elektrolytische Apparate.* (Patentbl. **21.** 297. DRP. 106499. 12/6. 98.)

Octavius March, London, *Ein zur Aufnahme von flüssigem Elektrodenmaterial dienender Topf für elektrolytische Zellen.* Bei der Elektrolyse von Salzlsgg. war es in den Fällen, wo über dem Diaphragma eine als Kathode dienende Quecksilberschicht ruht, bisher nicht möglich, ein aus Fasermaterial bestehendes Diaphragma anzuwenden, da, wenn ein solches durch den Elektrolyten teilweise zerstört war, das Quecksilber in die elektrolytische Zelle lief und diese unbrauchbar machte. Um diesen Übelstand zu vermeiden, ist der Kathodentopf im wesentlichen so eingerichtet, dafs das Faserdiaphragma zwischen zwei leicht in einander schiebbare Gefäfse eingebettet wird und nach Auseinandernehmen derselben leicht ausgewechselt werden kann, während das Ganze von einem Behälter umschlossen wird, der den freien Zutritt des Elektrolyten zum Diaphragma gestattet, ein Auslaufen des durch das zerfressene Fasermaterial tretenden Quecksilbers in den elektrolytischen Apparat aber verhindert. (Patentbl. **21.** 185. DRP. 106717. 22/10. 98.)

Charles Ernest Acker, East Orange, Essex, New-Jersey, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von möglichst wasserfreiem Alkalihydrat aus Alkali-Bleilegierungen mittels Dampf.* Die Alkalimetall-Bleilegierung wird in geschmolzenem Zustande mit direktem Dampf behandelt, wobei das gebildete Alkalihydroxyd sofort nach seiner Bildung entfernt und von der weiteren Berührung mit dem Dampf ausgeschlossen und dadurch gehindert wird, mehr als eine Spur von Feuchtigkeit aufzunehmen. Der gebildete Wasserstoff kann aus dem Apparat entweichen, ohne dafs atmosphärische Luft eintritt. Das Blei wird in reinem metallischen Zustande, frei von Alkalimetall und Bleioxyden u. geeignet zur Herstellung neuer Mengen Legierung wiedergewonnen. (Patentbl. **21.** 185. DRP. 107226. 6/7. 98.)

Walter Rowbotham, London, *Verwendung der beim Betriebe von Zweiflüssigkeitsbatterien entstehenden Gase zur Anreicherung, bezw. Fertigstellung der Depolarisationsflüssigkeit.* Die im geschlossenen Arbeitsraume der Batterie sich bildenden Gase werden durch den hier entstehenden Überdruck in den die Depolarisationsflüssigkeit enthaltenden Vorratsbehälter gedrückt. Letzterer kann in zwei Abteilungen geteilt sein, die durch ein Ventil mit einander verbunden sind. Die gröfsere Abteilung wird mit der unfertigen, erst durch Absorption der Abzugsgase die richtige Zus. erhaltenden Depolarisationsflüssigkeit gefüllt. In diesen treten die Gase ein und reichern die Depolarisationsflüssigkeit an. Letztere tritt dann durch das Ventil in die kleinere Abteilung über u. strömt von hier in die Batterie. (Patentbl. **21.** 191. DRP. 107235. 24/3. 98.)

Société anonyme „Le Ferro-Nickel“, Paris, *Verfahren zum Versilbern von Eisen und Eisenlegierungen, insbesondere Ferronickel, Nickelstahl und dergl.* Die Gegenstände werden zunächst nach sorgfältiger Reinigung mit einer Lsg. von Quecksilberchlorid behandelt, dann mit einer Lsg. von Natriumbicarbonat gewaschen. Dann bleiben sie einige Stunden in einer Lsg. von Silbernitrat, worauf sie nach raschem Durchziehen durch eine Lsg. von salpetersaurem Quecksilberoxyd auf elektrolytischem Wege versilbert werden. (Patentbl. **21.** 312. DRP. 107248. 22/2. 99.)

Charles Pollack, Frankfurt a. M., *Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator.* Der Elektrolyt enthält Alkali als neutrales oder saures Salz der Phosphorsäuren oder der organischen S. der Fett-, bezw. aromatischen Reihe, mit der Mafsgabe, dafs in den organischen S. zwei oder mehrere Carboxylgruppen oder auch neben einer oder mehreren Carboxylgruppen eine oder mehrere Oxy-, Keton- oder Aldehydgruppen sich befinden. (Patentbl. **21.** 192. DRP. 107435. 31/7. 98.)

F. Störmer, Christiania, *Apparat zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode.* Der App. besitzt eine Einrichtung, um das bei Anwendung starker Ströme in aufserordentlich feinen Bläschen in der Fl. sich verteilende Chlorgas zu gröfseren Blasen zu vereinigen und abzuführen, ohne dafs es an die Quecksilberkathode gelangt. (Patentbl. **21.** 216. DRP. 107503. 16/8. 98.)

Denis Lance, Paris, **Raphael Louis Emmanuel de Bourgade**, Enghien, und **Léon Schmitz**, Paris, *Elektrisch geheizter Ofen zur Erwärmung von Gasen.* Der elektrisch geheizte Ofen hat den Zweck, bei den Rk. von Gasen auf einander oder auf feste Körper, diese Gase möglichst schnell auf die für die betreffende Rk. erforderliche Temperatur zu bringen, und zwar so, dafs die im App. selbst durch elektrische Widerstandserhitzung erzeugte Wärme gleichmäfsig auf alle Gasteilchen, die in gleichförmigem Strom durch den App. geführt werden, einwirkt. (Patentbl. **21.** 217. DRP. 107506. 23/9. 98.)

H. Mildner und **O. Pieschel**, Löbtau b. Dresden, *Elektrode für Stromsammler.* Eine fensterartig durchbrochene Aluminiumplatte ist an den nicht von wirksamer M. bedeckten Stellen mit einer Bleihülle versehen. Die Ränder der Aluminiumplatte ragen in die Masseblöcke hinein und verhindern ein Herausfallen derselben. (Patentbl. **21.** 274. DRP. 107514. 20/12. 98.)

Wilhelmine Graeber, Basel, *Sammlerelektrode mit nachgiebigem Metallrahmen.* (Patentbl. **21.** 225. DRP. 107513. 6/12. 98.)

Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.-Bockenheim, *Montierung von Thermoelementen für Mefszwecke.* (Patentbl. **21.** 225. DRP. 107515. 10/3. 99.; Zus.-Pat. zu 106234. 1/2. 99.; vgl. C. **1900.** I. 527.)

Feodor Zürn, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Platin aus seinen Erzen auf elektrolytischem Wege.* Die Erze werden als Elektroden in einem aus einer Lsg. von kohlensaurem oder carbaminsaurem Ammoniak bestehenden Bade der Einw. eines Wechselstromes unterworfen. Das metallische Platin wird hierdurch in verschiedene l. und unlösliche kohlensaure Salze übergeführt, die alsdann in Platinschwamm verwandelt oder sonst in beliebiger Weise weiter verarbeitet werden können. (Patentbl. **21.** 282. DRP. 107525. 15/12. 98.)

v. d. Poppenburg's Elemente und **Akkumulatoren, Wilde & Co.**, Hamburg, *Trogförmiger Masseträger für Sammlerelektroden.* (Patentbl. **21.** 274. DRP. 107725. 2/6. 98.)

Arthur Heinemann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung wirksamer Massen für elektrische Sammler.* Bleioxyde werden behufs Herstellung einer fest zusammenhaltenden M. mit Lsgg. äth. Öle aus der Pflanzenfamilie der Cupressineae, Cupuliferae und Abietineae zu einem knetbaren Teige innig gemischt und in die stromleitenden Träger eingestrichen. Nach dem Trocknen werden die Platten in der üblichen Weise formiert. (Patentbl. **21.** 226. DRP. 107726. 12/6. 98.)

Akkumulatorenwerke System Pollak, Frankfurt a/M., *Sammlerelektroden aus Eisen.* Die positive und negative Elektrode werden durch Pressen von feuchtem Eisenpulver oder von Eisenverbb. in Formen oder auf Kernen hergestellt, sodann ausgeglüht und schliefslich formiert. Das Eisenpulver oder die Eisenverbb. können mit Salpetersäure oder anderen Oxydationsmitteln angefeuchtet werden. (Patentbl. **21.** 226. DRP. 107727. 17/8. 98.)

Electric Reduction Co. Limited, London, *Verfahren zum Schmelzen und zur Ausführung chemischer Prozesse mittels elektrischer Widerstandserhitzung.* Das Verf. besteht darin, dafs man das zu behandelnde Gut unbedeckt der Bestrahlung eines im Ofenraum allseitig frei angeordneten elektrischen Widerstandes, z. B. eines Kohlenstiftes, unterwirft. (Patentbl. **21.** 307. DRP. 107736. 4/2. 98.)

Willy Bein, Berlin, *Gasabzugseinrichtung für elektrolytische Apparate mit wesentlich horizontal angeordneten Elektroden.* (Patentbl. **21.** 270. DRP. 107917. 19/4. 98.)

O. Krüger & Co., Berlin, *Verfahren zum Niederschlagen von Metallen.* Das Verf., Metalle aus Lsgg. niederzuschlagen, ist hauptsächlich zur Herstellung von Sammlerplatten bestimmt. Es soll auf Bleiblech ein porös-krystallinischer Nd. erzeugt werden, dessen Festigkeit nach Erfordernis geregelt werden kann. Das Wesen der Erfindung besteht darin, dafs in der Zentrifuge aus einer Lsg. auf chemischem oder elektrolytischem Wege schwammiges Blei auf die durch Bleiblech gebildete Wandung des Zentrifugentroges niedergeschlagen wird. Durch Veränderung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Centrifuge hat man es hierbei in der Hand, die Ab-

lagerung mehr oder weniger fest werden zu lassen. Zweckmäfsig läfst man die Dichtigkeit der Platte sich von innen nach aufsen allmählich ändern, indem der Zentrifugengang verlangsamt, bezw. beschleunigt wird. (Patentbl. **21.** 312. DRP. 107921. 19/11. 98.)

Ernst Paul, Aachen, *Vorrichtung zur Galvanisierung kleiner Gegenstände.* Die Waren befinden sich in einem unten und oben offenen, durch Zwischenräume in einzelne Fächer eingeteilten Behälter auf mit dem negativen Pol in Verb. stehenden, am besten wellenförmigen Unterlagen und werden durch einen hin und her gehenden Rechen in Bewegung gehalten. Die Anoden sind in Plattenform ober- und unterhalb des Behälters verstellbar angeordnet. Behälter nebst Zubehör und Inhalt werden in einen den Elektrolyten enthaltenden Behälter eingesetzt. (Patentbl. **21.** 312. DRP. 108028. 23/3. 98.)

Hermann Nicolai, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Calciumcarbid.* Das umzuwandelnde Kohle- und Kalkgemenge wird in einer Transportvorrichtung aus feuerbeständigem, die Elektrizität gut leitendem Material, welche mit dem einen Pol der Elektrizitätsquelle verbunden ist, in einer genügend dünnen gleichmäfsigen Schicht ausgebreitet, zusammengeprefst und so in einer bestimmten, nicht zu überschreitenden Stärke verhältnismäfsig schnell an der mit dem anderen Pol der Elektrizitätsquelle verbundenen freiliegenden Elektrode vorbeigeführt. Dazu dient eine bewegte ⊔-förmige Rinne, welche mit feuerbeständigem, gut leitendem Material ausgekleidet ist. Dieser wird durch eine Transportschnecke oder dgl. das umzuwandelnde Gemenge zugeführt; etwa aus schräg gestellten Platten bestehende Abstreicher halten das eine bestimmte Höhe überschreitende Gut zurück. Dann wird das Gemenge Druckwalzen dargeboten und von diesen zusammengeprefst. Hierauf führt die Rinne das so vorbereitete Gemenge an der freiliegenden Elektrode vorbei. Das fertige Carbid wird von einem messerartigen oder sonstigen Gerät abgehoben und einem Sammelbehälter zugeführt. Durch dies Verf. werden Erwärmung und infolge dessen eintretende Verringerung der Leitungsfähigkeit der Elektroden, mithin nicht unbedeutende Energieverluste vermieden. (Patentbl. **21.** 324. DRP. 108074. 17/3. 98.)

Anton Witzel, Wiesbaden, *Trockenelement mit Eisenchlorid als Depolarisator.* Die Kohlenelektrode ist mit einem Gemisch von Kohle u. Braunstein, das mit Eisenchlorid getränkt und in eine durchlässige Hülle, z. B. ein Gewebe eingeschlossen ist, umgeben. Die positive Elektrode aus Zinn, Eisen oder Zink wird, damit das Eisenchlorid bei offenem Stromkreise nicht auf diese einwirkt, durch eine als Diaphragma dienende Gipsschicht von der negativen Elektrode getrennt. (Patentbl. **21.** 276. DRP. 108153. 26/1. 99.)

Franz Heimel, Wien, *Sammlerelektrode.* (Patentbl. **21.** 326. DRP. 108167. 17/5. 98.)

Rudolf Langhans, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Erdglühkörpern mit Hilfe der Elektrolyse.* Zur Herstellung von Erdglühkörpern auf elektrolytischem Wege (vgl. die Patente 87731. 89813 u. 90246; C. **97.** I. 1040) wird die B. des Erdüberzuges auf der Anode in Form eines organischsauren Erdsalzes bewirkt. Man verwendet beispielsweise als Elektrolyt eine wss. Lsg. von Thoriumammoniumoxalat u. taucht die Platinanode möglichst zentral zu einer cylindrischen Kathode von bedeutend gröfserer Fläche ein. Die Anode bedeckt sich beim Durchleiten des elektrischen Stromes mit dem genannten Überzug, der entweder direkt oder nach Behandeln mit Salpetersäure durch Glühen in das Oxyd übergeführt wird. (Patentbl. **21.** 304. DRP. 108296. 17/9. 98.)

Metalloide. **Verein Chemischer Fabriken**, Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Benutzung von eisenoxydhaltiger Kontaktsubstanz.* Das bei der Abröstung von Schwefelkies, Blende u. dgl. unter Benutzung vorgetrockneter Luft sich ergebende Gasgemisch von schwefliger S. und Sauerstoff (Luft) wird ohne äufsere Wärmezufuhr mit der Temperatur, welches es durch den Abröstungsprozefs erhalten hat, unmittelbar durch die in einem Oxydationsraum gelagerte eisenoxydhaltige Kontaktsubstanz (Kiesabbrände) hindurchgeleitet. Die als Kontaktsubstanz benutzten Kiesabbrände werden in frischem Zustande unmittelbar vom Ofen und, ehe sich ihre Reaktionsfähigkeit vermindert hat, verwendet. Auf

diese Weise beträgt die Ausbeute an Schwefelsäureanhydrid ein Vielfaches des von LUNGE bei seinen im kleinsten Maſsstabe ausgeführten Vers. erhaltenen Betrages (15,8 %, vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1824, u. Chem.-Ztg. 1883, Nr. 3, u. a. O.). Dem Verf. liegt nämlich die Erkenntnis zugrunde, daſs die Kontaktmasse erst nach und nach durch fortgesetztes Einwirken der h. Reaktionsgase von schwefliger S. und Sauerstoff das Maximum ihrer Reaktionsfähigkeit erreicht, und daſs es hierfür nicht genügt, die Kontaktmasse, wie es LUNGE gethan hat, im einfachen Luftstrom auszuglühen. Ebenso hat LUNGE auch noch nicht beobachtet, daſs die Reaktionsfähigkeit von frischen, unmittelbar dem Röstofen entnommenen Kiesabbränden an u. für sich erheblich gröſser ist als diejenige von solchen Abbränden, die bereits längere Zeit gelagert u. dem Einfluſs der Luft ausgesetzt waren. (Patentbl. **21**. 270. DRP. 107995. 31/7. 98.)

Metalle. **Emil Offenbacher**, Markt-Redwitz i. B., *Verfahren zur Herstellung von gemusterten Metallwalzen oder -platten.* Die zu musternde Oberfläche wird zunächst mit einer säurefesten, nachgiebigen Deckschicht versehen. Hierauf wird das Muster vermittelst einer gravierten Hilfswalze in die zu musternde Oberfläche eingepreſst, welche schlieſslich geätzt und ausgewaschen wird. Diese Arbeitsweise wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Tiefe der Muster erreicht ist. (Patentbl. **21**. 199. DRP. 107526. 14/2. 99.)

Emil Vorbach, Kladno, Böhmen, *Schutzvorrichtung für die Heiſswindschieber oder -ventile an steinernen Winderhitzern.* (Patentbl. **21**. 299. DRP. 107724. 14/2. 99.)

Deutsche Magnaliumgesellschaft m. b. H., Berlin, *Aluminium-Magnesium-Legierung.* Die Aluminium-Magnesium-Legierung nach Patent 105502 erhält einen Zusatz von Antimon in Mengen bis 30 %, zum Zweck, den F. derselben zu erhöhen. (Patentbl. **21**. 282. DRP. 107868. 22/2. 99.; Zus.-Pat. zu 105502. 12/11. 98.; vergl. C. **1900**. I. 80.)

Frederick William Martino u. **Frederic Stubbs**, Sheffield, England, *Verfahren zur Fällung von Edelmetallen, insbesondere von Gold, aus Cyanidlösungen.* Acetylen wird durch eine Cyanidlsg. geleitet, in der das Edelmetall, beispielsweise Gold, enthalten ist, oder Calciumcarbid wird der Fl. zugeführt, wodurch Acetylen entwickelt wird; in jedem Falle wird das Gold ausgeschieden. Wenn Acetylen durch die Cyanidlsg. geleitet wird, kann man seine Wirkung dadurch erhöhen, daſs man gleichzeitig atmosphärische Luft durch die Fl. leitet. (Patentbl. **21**. 282. DRP. 108323. 24/12. 98.)

Léon Budzinski u. **Basile Schuwaloff**, Paris, *Stahlverbesserungspulver.* Das Stahlverbesserungspulver besteht aus einer Mischung von Buchweizenmehl (Grütze), Maismehl, Holzkohle, rotem Pfeffer und Asa foetida. (Patentbl. **21**. 288. DRP. 108142. 14/6. 98.)

Kupferhütte Ertel Bieber & Co., Hamburg, *Drehbarer Trommelröstofen mit selbstthätiger Entleerung des Röstgutes während der Drehung.* (Patentbl. **21**. 335. DRP. 108227. 26/4. 99.)

Metallverbindungen. **Gustav Bischof**, Willesden Junction, London, England, *Apparat zur Reduktion von Bleiglätte zu Bleisuboxyd.* (Patentbl. **21**. 270. DRP. 107625. 29/11. 98.)

Aufbereitung. **Mechernicher Bergwerks-Aktien-Verein**, Mechernich, *Elektromagnetischer Erzscheider mit gegen einander umlaufenden Walzen.* (Patentbl. **21**. 321. 107177. 17/7. 98.)

Karl J. Mayer, Barmen, *Entwässerungsvorrichtung für Steinkohlen und dgl.* (Patentbl. **21**. 295. DRP. 107699. 2/2. 97.)

Louis Dreyfus, Frankfurt a. M., *Wurfgitter zum Sortieren von Kies, Sand etc. dessen Durchlaſsweite mit Hilfe von Nürnberger Scheren verstellt werden kann.* (Patentbl. **21**. 295. DRP. 107700. 28/2. 99.)

French Leslie Bartlett, Canon City, Colorado, V. St. A., *Querstoſsherd mit Querrillen.* (Patentbl. **21**. 321. DRP. 108254. 5/11. 98.)

Phosphate, Dünger. **L. Büchner**, Trotha b. Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung von Alkaliphosphaten aus den sauren Kalkphosphatlaugen der Leimfabrikation.* Die bei der Gewinnung von Leim und Gelatine aus Knochen und Hornschläuchen durch Maceration mit Salzsäure erhaltene Lsg. von Chlorcalcium, und Monocalciumphosphat wird mit Schwefelsäure und Alkalibisulfat versetzt, wobei unter Fällung von Calciumsulfat die verwendete Salzsäure wieder frei wird und sich Monoalkaliphosphat bildet:

$$2CaCl_2 + CaH_4(PO_4)_2 + H_2SO_4 + 2MHSO_4 = 3CaSO_4 + 4HCl + 2MH_2PO_4.$$

Das Calciumsulfat wird abfiltriert und das Filtrat erneut zum Extrahieren der Knochen benutzt, was man zwei bis dreimal ausführen kann, wobei die Menge des Monoalkaliphosphats ständig zunimmt. Dessen Lsg. wird dann weiter durch Digestion mit Knochenpräzipitat u. Alkalibisulfat weiter angereichert, so daſs schlieſslich sämtliche Phosphorsäure als Alkalimonophosphat und die Salzsäure als Alkalichlorid vorhanden ist. Die erhaltenen Laugen werden, wenn es sich um das Kaliumphosphat handelt, zur Krystallisation eingedampft, beim Natriumsalz dagegen neutralisiert man zuvor mit Soda. (Patentbl. **21**. 190. DRP. 107511. 30/4. 97.)

C. H. Knoop, Dresden, *Verfahren zum Aufschlieſsen der Thomasschlacke.* Die Citratlöslichkeit der gemäſs Patent 80615 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 572) mit Alkalisilikat oder mit Alkalisalzen und Kieselsäure vermischten fl. Thomasschlacken wird unter erhöhtem Zusatz dieser Stoffe dadurch gesteigert, daſs die Schlacke, um eine genügend lange Reaktionsdauer zu erreichen, aus dem Konverter in einen erhitzten Ofen, z. B. Flammofen abgelassen und in demselben glühend erhalten und wieder vollständig in Fluſs gebracht wird, wobei die Aufschlieſsung fast vollständig erfolgt. Bei einer Schlacke von 16—18% Phosphorsäure wendet man etwa 15% Kali und 25% Kieselsäure an. (Patentbl. **21**. 190. DRP. 107512 16/11. 98.)

Carl Heinrich Knoop, Dresden, *Verfahren zur Gewinnung citratlöslicher Schlacke beim Thomasprozeſs.* Durch das Verf. soll eine Verminderung des Verlustes an Phosphorsäure u. gleichzeitig eine bessere Aufschlieſsung der Schlacke zur Herbeiführung hoher Citratlöslichkeit erzielt werden. Dies wird erreicht durch den Zusatz von Alkalisalz und Kieselsäure, z. B Staſsfurter Salze und Sand, im Konverter vor oder während des Arbeitens, am besten gleichzeitig mit dem Kalkzuschlage. Es können die Silikate durch Zusammenschmelzen der Bestandteile schon vorher dargestellt werden, um sie den Zuschlägen zur Schlackenbildung zuzusetzen. Durch den Zusatz wird eine Verb. hergestellt, in welcher die vier Bestandteile, Phosphorsäure, Kieselsäure, Alkalien und alkalische Erden, vorhanden sind. Diese Verb. wird demnach bei der Oxydation im Thomasprozesse erzeugt. (Patentbl. **21**. 272. DRP. 107919. 8/8. 97.)

Albert Totte, Magdeburg, *Stetig wirkender Dämpfapparat zum Aufschlieſsen und Trocknen tierischer Abfallstoffe zwecks Herstellung von Kunstdünger.* Der Apparat dient zum Dämpfen und Trocknen von mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure getränkten tierischen Abfällen, z. B. von Horn, Klauen, Hufen, Häuten, Tierhaaren, Lederkuchen u. Ledermehl, Wollstaub u. dgl. zwecks Herstellung von Kunstdünger. (Patentbl. **21**. 220. DRP. 106515. 18/10. 98.)

Erden und alkalische Erden. **Emile Raynaud**, Moustier-sur-Sambre, Belgien, *Verfahren der Vorbereitung thonerdehaltiger Mineralien für die Aufschlieſsung mittels schwefliger Säure, im besonderen behufs Gewinnung von Thonerde.* Die thonerdehaltigen Mineralien werden zum Zwecke ihrer Zers., aber nicht zur B. von Aluminaten, mit Schwefelverbb. der Alkalien oder Erdalkalien oder mit einem gleichwertigen Gemisch von Sulfaten und Kohle in zur Aluminatbildung ungenügenden Mengen und ebenso bei hierzu nicht ausreichenden Temperaturen erhitzt. Die erhaltenen Massen werden mit W. behandelt, um sämtliche Alkalisalze zu entfernen, und dann in W. suspendiert der Einw. schwefliger S. ausgesetzt, wobei die Thonerde als schwefligsaures Salz in Lsg. geht, aus der in bekannter Weise die Thonerde gewonnen wird. (Patentbl. **21**. 216. DRP. 107502. 29/3. 98.)

Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud & Marnas, Lyon, *Verfahren zur Herstellung von für die Oxydation zu Bariumsuperoxyd geeignetem Baryt.* Für die Oxydation zu Bariumsuperoxyd geeigneten Baryt erhält man auf billige Weise und in guter

Ausbeute, wenn man wasserhaltiges Bariumoxyd in gegen geschmolzenes Bariumoxyd widerstandsfähigen Gefäfsen bei ungefähr 150—200° trocknet, um den gröfsten Teil des W. zu entfernen, dann das gepulverte Oxyd mit Kohle innig vermischt und in Tiegeln aus Graphit oder feuerfestem Thon, welche im Inneren mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz ausgekleidet sind, auf 1000—1200° erhitzt. Dadurch wird das W. vollständig ausgetrieben und ein für die höhere Oxydation sehr geeignetes Bariumoxyd erhalten. Man kann das Verf. auch mit Vorteil in der Weise abändern, dafs die Kohle dem wasserhaltigen Bariumoxyd bereits vor dessen Erhitzung auf 150 bis 200° zugemischt wird. Man erhält dadurch ein innigeres Gemisch von Bariumoxyd und Kohle u. vermeidet die Zerpulverung des Oxyds. Ein ähnliches Verf. beschreibt bereits die engl. Patentschr. 2548/67. (Patentbl. **21**. 272. DRP. 108255. 16/9. 98.)

Glas und Thonwaren. **Paul Theodor Sievert**, Dresden, *Herstellung von Glastafeln mit Metallüberzug.* Das Verf. zur Herstellung von Glastafeln mit Metallüberzug unterscheidet sich von dem im Patentauszug 103586 beschriebenen Verf. dadurch, dafs das flüssige Metall oder eine am besten vorgewärmte Metalltafel auf h., zwischen gekühlten Prefsplatten granulierte Glasmasse oder auf zerkleinerte h. Glasmasse aufgebracht u. durch Pressen mit dieser verbunden wird. Die so hergestellten, infolge der Nachgiebigkeit des granulierten Glases biegsamen Platten lassen sich durch nachträgliches Pressen oder Walzen noch verdichten, bezw. in der Stärke herabmindern. (Patentbl. **21**. 196. DRP. 107588. 5/1. 99.; Zus.-Pat. zu 103586. 5/12. 97.; vgl. C. **99**. II. 816.)

Paul Theodor Sievert, Dresden, *Verfahren zur Herstellung verzierter Glastafeln im Auswalzvorgange.* Das Verf. des Hauptpatentes 103515 ist dahin abgeändert, dafs das Eindrücken der auf einer verbrennbaren Fläche befestigten Glaskörner in die Glasmasse u. das Auswalzen dieser letzteren zu einer Tafel durch eine einzige Walze gleichzeitig erfolgt. (Patentbl. **21**. 234. DRP. 107788. 19/11. 98.; Zus.-Pat. zu 103515. 4/12. 97.; vgl. C. **99**. II. 816.)

Lisbeth Lindemann, München, *Dekorationstafeln aus Doppelglasplatten.* (Patentbl. **21**. 281. DRP. 108086. 11/2. 98.)

Franz Bunker Gilbreth, Boston, *Vorrichtung zum Mischen von Cement, Mörtel, Beton und ähnlichen Stoffen.* (Patentbl. **21**. 208. DRP. 107361. 11/1. 99.)

Louis Wessel, Endenich b. Bonn, *Vorrichtung zum Aufbringen flüssiger Glasur.* (Patentbl. **21**. 263. DRP. 107611. 23/12. 98.)

Carl Wicke, Lehe a. Weser, *Maschine mit Klapprahmen zur Herstellung von Dachplatten aus Cement und anderen Stoffen.* (Patentbl. **21**. 263. DRP. 107612. 23/3. 99.)

G. Zeidler, Görlitz, u. **Adolf Rother**, Radmeritz, Post Nikrisch b. Görlitz, *Mischmaschine mit sich in einem kreisringförmigen Behälter um die eigene und um die Behälterachse bewegenden Rührern.* (Patentbl. **21**. 292. DRP. 107805. 25/3. 98.)

J. Schmidheiny, Heerbrugg, St. Gallen, *Thonzerkleinerungsvorrichtung, bestehend aus mehreren übereinander liegenden Kollergängen mit durchlochten Böden.* (Patentbl. **21**. 319. DRP. 107862. 1/1. 99.)

Otto Bock, Berlin, *Ringbrenn- und Trockenofen.* (Patentbl. **21**. 292. DRP. 107945. 30/4. 98.)

Max Ehricht, Bad Schmiedeberg, Bez. Halle a. S., *Kammerofen mit Heizschächten.* (Patentbl. **21**. 350. DRP. 107946. 6/1. 99.)

Otto Pötzsch, Hilbersdorf-Chemnitz, *Verfahren zum Widerstandsfähigmachen bituminöser Massen.* Bitumen, bitumenhaltige MM. oder Körper (Asphaltbeläge, Asphaltplatten) oder deren Surrogate werden dadurch gegen Wärme, Kälte und Abnutzung vorteilhaft widerstandsfähig gemacht, dafs denselben zerkleinerte rohe, gekochte, gedämpfte oder geglühte Knochen beigemengt werden. Die Knochenteilchen besitzen eine dem Asphalt mehr gleichende Härte, als die üblichen Beimengungen von Sand u. Kies, u. infolge der eigenartigen Struktur der Knochensubstanz dringt Asphalt in dieselbe ein und befördert so die Zähigkeit der M. (Patentbl. **21**. 292. DRP. 107947. 15/2. 99.)

Schlufs der Redaktion: den 9. April 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 18. 2. Mai.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. G. Mac Gregor u. **J. H. Archibald**, *Verfahren zur Ermittelung des Leitungsvermögens mäfsig mit Wasser verdünnter Doppelsalzlösungen.* Die Vff. haben früher gezeigt, dafs sich auf Grund der Dissociationstheorie die Leitfähigkeit von Lsgg. gemischter Salze, die mit einander kein Doppelsalz geben und sich nicht umsetzen, in besserer Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen läfst, als wenn man nur die Mischungsregel anwendet. Die Vff. wendeten ihre Berechnungsweise auch an zur Entscheidung der Frage, ob in Lösungen von *Kaliumkupfersulfat* nur die einfachen Salze vorhanden seien, oder auch das Doppelsalz als solches. Versuche mit Mischungen von Kaliumsulfat mit Natriumsulfat und von Kupfersulfat mit Zinksulfat ergaben, dafs hinauf bis zu normaler Konzentration die Leitfähigkeit der Mischungen mit den nach der Formel berechneten Werten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt, dafs also auf die einfachen Sulfate in solchen Mischungen, in denen sich kein Doppelsalz bilden kann, die Formel anwendbar ist. Dagegen zeigten konz. Lösungen des Doppelsulfats $K_2Cu(SO_4)_2$ geringere Leitfähigkeiten als die berechneten. Bis zu Konzentrationen von 0,1 normal sind die Abweichungen bald positiv, bald negativ und liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Zwischen 0,1 und 1 normal sind aber immer die Leitfähigkeiten der Doppelsalzlsgg. kleiner als die berechneten, und die Differenzen steigen kontinuierlich bis auf 5,54 %. Wurde statt des Doppelsalzes ein Gemisch der einfachen Salze gel., so sind die Leitfähigkeiten gleichfalls kleiner als die berechneten Werte, sie sind aber etwas gröfser als die Leitfähigkeiten der gleich zusammengesetzten Lsgg. des Doppelsalzes. Der Unterschied steigt mit der Konzentration und beträgt für Normallsgg. 0,52 %. (Elektrochem. Ztschr. 7. 16—23. 1/4.) BODLÄNDER.

Gustave le Bon, *Über die Eigenschaft gewisser Körper, ihre Phosphoreszenz durch die Wärme zu verlieren und durch Abkühlung wieder anzunehmen.* Von vier radiumhaltigen Präparaten von Brombarium, die von DE HAEN bezogen worden waren, zeigten drei sichtbare Phosphoreszenz. Diese verloren die Phosphoreszenz bei Erwärmung auf 200° und nahmen sie beim Abkühlen wieder an, und dieser Wechsel konnte beliebig oft vorgenommen werden. Das vierte Präparat hat keine sichtbare Phosphoreszenz, wird aber bei 200° leuchtend und erlischt, wenn man es länger auf 200° erwärmt. Kühlt man es dann längere Zeit ab, so wird es von neuem in den Zustand versetzt, durch Erwärmen auf 200° leuchtend zu werden und, länger auf 200° erhalten, zu erlöschen. Ähnlich wie die Radiumpräparate verhält sich auch Chininsulfat. Das Salz wird beim Erwärmen auf 200° leuchtend, erlischt aber nach einigen Minuten. Bringt man es dann in die Kälte, so phosphoresziert es wieder sehr lebhaft, und seine Phosphoreszenz nimmt noch zu, wenn man es anhaucht. Nach einiger Zeit verschwindet die Phosphoreszenz in der Kälte. Man kann dasselbe Spiel der Vorgänge durch neue Erwärmung wiederholen. Gleichzeitig mit der Phosphoreszenz erlangt das Chininsulfat durch Erwärmung die Fähigkeit, die Luft leitend zu machen, um auch diese Eigenschaft nach einigen Minuten zu verlieren. Beim Chininsulfat sind die chemischen Vorgänge bekannt, die die Phosphoreszenz bedingen. Es sind

der Verlust von Krystallwasser in der Wärme und die Aufnahme in der Kälte. Es ist wahrscheinlich, daſs chemische Rkk. auch bei dem radiumhaltigen Bariumsalz die Phosphoreszenz und die Fähigkeit, die Luft leitend zu machen, bedingen. Der Vf. glaubt, insbesondere auch wegen des Fehlens von Polarisationserscheinungen, daſs die Luft nicht durch eine Strahlung, sondern durch eine von den radioaktiven Stoffen ausgehende Emanation materieller Teilchen leitend gemacht wird. (C. r. d. l'Acad. d. sciences **130**. 891—94. [2/4.*].) BODLÄNDER.

D. Konowalow, *Über die Beziehung des Ammoniaks zu Salzen in wässeriger Lösung.* (Schluſs zu S. 646.) Vf. bestimmt den Partialdruck des NH_3 über nachfolgenden $^1/_1$ äquivalenten Lsgg. Er verwendet eine 1,033 normale NH_3-Lsg., deren Partialdruck $P = 61{,}1$ mm bei 59,96° beträgt. Bezeichnet man mit P_1 den Partialdruck des NH_3 über den Salzlsgg., so ist $P_1—P$ für:

KOH	$\frac{K_2CO_3}{2}$	CH_3COOK	$\frac{(COOK)_2}{2}$	KCl	NaOH	$\frac{Na_2CO_3}{2}$	CH_3COONa
19,1	17,1	14,4	13,8	7,7	15,3	13,9	10,7

HCOONa	NaCl	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$(CH_3COO)_2Ba$	$(HCOO_2)Ba$	$BaCl_2$
8,6	4,4	2,1	—2,2	—7,2	20,1	12,6	2,1.

Die hier auftretende Regelmäſsigkeit diskutiert Vf. in dem Sinne, daſs die Salze in ihrer Wirkung auf NH_3 additiv die Eigenschaften der freien Basen u. SS. zeigen, indem die stärkste Base auch das NH_3 am energischsten austreibt, und durch die stärkste S. diese Wirkung am meisten paralysiert wird. So ist $P_1—P$ für KCl $= +7{,}7$, für $\frac{SrCl_2}{2} = —1$. Ein gröſseres Molekulargewicht verdunkelt diese Erscheinung: $\frac{SrCl_2}{2} = —1$, $\frac{Sr(NO_3)_2}{2} = —1{,}2$. Die Ausnahmestellung, welche NH_3 als Base einnimmt, wird durch die Unvollständigkeit der Rk. $NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4OH$ erklärt.

Die Additivität ist nur annähernd und wird auch von der Molekulargröſse beeinfluſst. Bezeichnet M die Molekulargröſse, so tritt folgende Regelmäſsigkeit in die Augen:

	LiCl	NH_4Cl	NaCl	KCl	0,383 $(NH_4)_2SO_4$	0,383 K_2SO_4
M	42,5	53,5	58,7	74,5	132	174
$P_1—P$	—2,7	2,0	4,4	7,7	7,1	11,1

KCl	KNO_3	KBr	KJ
68,8	66,9	66,7	63,5
7,1	5,8	5,6	2,4.

Bei Verbb. von nahezu gleichem M ist der Einfluſs der SS. am deutlichsten erkennbar. Man vergleiche die Zahlen für CH_3COOK u. KNO_3. Vf. findet schlieſslich noch für $Hg(CN)_2$, in welchem Hg sich also als starke Base zeigt:

bei 0,216 Molen $Hg(CN)_2$ $P_1 = 51{,}26$ bei 1,033 normaler NH_3-Lsg.
bei 0,097 Molen $Hg(CN)_2$ $P_1 = 87{,}81$ bei 1,549 normaler NH_3-Lsg.

Durch Gruppierung der gewonnenen Resultate errechnet Vf. Moduln, mit deren Hilfe es möglich ist, P_1 zu berechnen.

Ferner wird belegt, daſs die Löslichkeit von Elektrolyten, welche den Partialdruck des NH_3 erhöhen, durch NH_3-Zusatz zum W. sinken muſs, und umgekehrt. Bei ca. 20° lösen sich Gramme im Liter:

	in W.	in 5,2% NH_3-Lsg.
$Ca(OH)_2$	1,344	0,806
$KClO_3$	65,5	52,50
K_2SO_4	105,7	45,2
$Hg(CN)_2$	92,99	204,3.

An und zwischen diesen experimentellen Teil knüpft Vf. Erwägungen gegen die elektrolytische Dissociationstheorie, von ihm als physiko-mechanische bezeichnete, und für die Hydrattheorie — die physiko-chemische. Dieselben können, ihres Umfanges wegen, hier nur angedeutet werden.

In einer $^1/_1$ n. KCl-Lsg. sind 97% W. enthalten, die Löslichkeit des NH_3 müfste um 3% gegen W. abnehmen, wenn man rein mechanische Anschauungen hegt, sie nimmt aber im Verhältnis von $\frac{61,1}{68,8}$, also um ca. 10% ab.

Vom Standpunkte der elektrolytischen Dissociationstheorie ist es unbegreiflich, warum NH_4-Salze im Vergleich mit Alkalisalzen den Partialdruck des NH_3 nicht bedeutend vergröfsern. Auch folgende Versuchsreiche widerspricht dieser Theorie, da mit wachsender Konzentration des Elektrolyten der „molekulare Partialdruck" $\frac{P_1-P}{n}$ abnimmt. n = Mole Substanz im Liter:

K_2CO_3	$\frac{P_1-P}{n}$	NaOH	$\frac{P_1-P}{n}$	KO	$\frac{P_1-P}{n}$	K_2SO_4	$\frac{P_1-P}{n}$
n = 0,26	28,4	0,7	14,0	1	19,1	0,1845	24,4
0,50	32,2	1,00	15,5	2	21,7	0,3831	28,9
1,00	40,0	1,16	16,4				
1,50	45,6	2,32	18,3				

Anstatt zu den „geheimnisvollen" Ionen zu greifen, setzt Vf. an Stelle der elektrolytischen Dissociation die „reale" Eigenschaft der Hydratation. Die Leitfähigkeit wird bedingt durch Anwesenheit höherer, unbeständiger Hydrate des Elektrolyten, welche sich proportional der Wassermenge bilden, das NH_3 wird um so stärker aus der Lsg. gedrängt, je gröfser die Menge der niederen Hydrate ist, welche, umgekehrt proportional der Wassermenge, durch Zerfall der höheren sich bildet. — Die Löslichkeitsbeeinflussung ist dem Gesetz der Verteilung der Einw. der gelösten Körper auf das Lösungsmittels einerseits und aufeinander andererseits unterworfen. Im Schlufskapitel findet Vf. die von der elektrolytischen Dissociationstheorie gegebene Erklärung des abnormen osmotischen Druckes ungenügend. Man kann die VAN'T HOFF'sche Verallgemeinerung der AVOGADRO'schen Regel doch nicht als Theorie anerkennen. Eine Theorie der Lsgg. kann nur auf Grund der kinetischen Theorie der Fll. aufgestellt werden. Vf. schliefst sich VAN DER WAAL's (Z. physik. Ch. **5**. 133; C. **90**. I. 789) an. In betreff des abnormen osmotischen Druckes diskutiert Vf. folgendes Beispiel: Eine verd. NaOH-Lsg. nimmt ein kleineres Volum als W. ein. Eine Querschnittseinheit derselben enthält also mehr Wassermoleküle als reines W. Es ist nun ohne die Annahme, dafs NaOH sich hydratisiert, nicht erklärbar, warum der osmotische Strom von der Lsg. zum W. geht.

Der Begriff Dissociationswärme wird durch Associations-, resp. Hydratationswärme ersetzt. Das Verhältnis zwischen molekularer Leitfähigkeit einer Lsg. u. der maximalen Leitfähigkeit ist das Mafs für die Hydratation. Der elektrolytischen Dissociationstheorie kann höchstens ein Platz zur Erklärung der besonderen chemischen Beweglichkeit der Atome und Gruppen, welche zu elektrolytischem Umtausch befähigt sind, angewiesen werden; sie hat nur einen wichtigen Vorzug vor der

Hydrattheorie: die Anwendung mathematischer Formeln. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 985—1008. 22/3. [15/10. 1899.] St. Petersburg. Univ.) DAUGE.

W. C. D. Whetham, *Die Ionisation verdünnter Lösungen beim Gefrierpunkt.* Um die Resultate der Gefrierpunktmethode besser mit denen der Leitfähigkeitsmethode vergleichen zu können, wurden die Leitfähigkeiten verdünnter wss. Lsgg. mit gröfster Sorgfalt bei 0° bestimmt. Um Verunreinigungen durch Glasgefäfse auszuschliefsen, diente ein Platingefäfs als die eine Elektrode, in welches die andere Elektrode tauchte. Nach der Platinierung wurden die Elektroden auf Rotglut erhitzt, wodurch die Absorption von Stoffen aus den Lsgg. vermieden wurde. Die Beobachtung erfolgte nach der Brückenmethode mit Wechselstrom, aber unter Anwendung eines D'ARSONVAL-Galvanometers als Nullinstrument, welches gleichzeitig mit dem Strom kommentiert wurde. Die Resultate sind auf $^1/_{10}$ °/$_0$ genau. Die Leitfähigkeit des W. betrug bei 18° 0,9 × 10^{-15} CGS. In der folgenden Tabelle bedeutet *m* die Anzahl Gramm-Äquivalente gelösten Stoffes auf 1000 g Lsg. In den anderen Spalten bedeutet die erste Zahl die Äquivalentleitfähigkeit bei 0° in CGS-Einheiten × 10^{18}, die zweite den Ionisationskoeffizienten der Lsg.

m	KCl		$^1/_2$ $BaCl_2$		$^1/_2$ H_2SO_4		$^1/_2$ $CuSO_4$	
0,00001	807	1,000	765	1,000	—	—	704	0,998
0,00002	807	1,000	764	1,000	—	—	701	0,993
0,00005	807	1,000	763	0,998	2309	0,880	692	0,981
0,0001	806	0,999	761	0,995	2477	0,944	682	0,967
0,0002	805	0,998	757	0,990	2582	0,984	668	0,947
0,0005	804	0,996	750	0,980	2624	1,000	641	0,908
0,001	800	0,992	741	0,969	2603	0,992	609	0,863
0,002	796	0,987	729	0,953	2556	0,974	569	0,807
0,005	787	0,976	708	0,925	2443	0,931	506	0,717
0.01	776	0,962	685	0,896	2317	0,883	450	0,638
0,015	768	0,952	671	0.876	2233	0,851	417	0,591
0,02	761	0,944	658	0,860	2165	0,825	393	0,557
0,03	752	0,932	638	0,833	2057	0,784	359	0,509

m	$KMnO_4$		$^1/_4$ K_4FeCy_6		$^1/_2$ $K_2Cr_2O_7$	
0,00001	756	1,000	964	0 998	833	0,991
0,00002	756	1,000	962	0,996	823	0,980
0,00005	756	1,000	957	0,991	800	0,952
0,0001	756	1,000	951	0,985	780	0,929
0,0002	755	0,999	943	0,977	758	0,902
0,0005	755	0,998	928	0,961	739	0,880
0,001	751	0,993	911	0,944	731	0,870
0,002	746	0,986	887	0,919	726	0,864
0,005	735	0,971	846	0,876	725	0,863
0,01	722	0,955	805	0,834	721	0,858
0,015	714	0,944	—	—	716	0,853
0,02	706	0,934	—	—	711	0,847

Die Ursache des Rückganges der Äquivalentleitfähigkeiten der Schwefelsäure bei den gröfsten Verdünnungen konnte nicht aufgeklärt werden. (Proc. Royal Soc. London **66**. 192—203. [22/2.*].) BODLÄNDER.

Antonio Morello, *Energie einiger Säuren, gelöst in Gemischen organischer Solvenzien und Wasser.* (Vgl. E. COHEN, Z. physik. Ch. **25**. 1; **28**. 145; C. **98**. I. 550; **99**. I. 814.) Vf. hat sowohl nach der Inversionsmethode, als auch mittels der

elektrischen Leitfähigkeit die Energie von Salzsäure u. Trichloressigsäure in Methylalkohol und Aceton, resp. ihren Gemischen mit W. bei 25° bestimmt. Dabei ergab sich 1., dafs Zusatz von W. zu Aceton aufserordentlich die Dissociation der in reinem Aceton sehr wenig dissociierten Trichloressigsäure erhöht. Dagegen bleibt Salzsäure in wss. wie in reinem Aceton wenig dissociiert, und 2., dafs die Energie der beiden SS. sehr verschieden bei der Inversionsmethode wie nach der elektrischen Leitfähigkeitsbestimmung befunden wurde. Jedenfalls weisen diese Anomalien darauf hin, dafs hierbei die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution des Lösungsmittels zu der der gel. Substanz eine grofse Rolle spielen. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 257—64. 31/3. [Juli 1899.] Allgem. chem. Univ.-Inst. Padua.) Roth.

F. Caubet, *Über die Verflüssigung von Gasgemischen.* Es werden die Kurven der Dampfspannung von 10 Gemischen von Kohlendioxyd und Methylchlorid mitgeteilt. Die Resultate werden mit der Theorie von Duhem, der auch die angewandten Bezeichnungen entnommen sind, verglichen. (C. r. l'Acad. d. sciences **130**. 167—69. [22/1.*] Bordeaux. Lab. de phys. theorique.) Bodländer.

F. Caubet, *Über die Verflüssigung der Gasgemische von Kohlensäureanhydrid und Schwefligsäureanhydrid.* Besser als die früher untersuchten Gemische von CO_2 und CH_3Cl (vgl. vorstehendes Ref.) eignen sich die Gemische von CO_2 und SO_2, von denen acht untersucht wurden, zum Studium der „rückläufigen Verflüssigung“. Die Resultate werden durch Kurven mitgeteilt. (C. r. l'Acad. d. sciences **130**. 828—29. [26/3.*] Bordeaux. Lab. de phys. theorique.) Bodländer.

A. Ponsot, *Begrenzte chemische Reaktionen in homogenen Systemen. Gesetz der Moduln.* Auf thermodynamischem Wege läfst sich der Satz ableiten, dafs bei dem Gleichgewicht bei konstantem Volum der Druck ein Minimum oder bei konstantem Druck das Volum ein Minimum ist. Bei den Umsetzungen in Lsgg. zwischen Salzen ergiebt sich, dafs der Grenzwert der Dichteänderung bei dem Ersatz eines Radikales durch ein anderes unabhängig ist von dem Radikal, mit welchem sie verbunden sind. Würde man den Grenzwert der Dichte für ein Radikal kennen, so würde man die Grenzwerte für alle Radikale berechnen können. In Ermangelung dieser Kenntnis geht man von einem beliebigen Radikal aus u. bestimmt die Differenzen gegen dessen Grenzwert als Modul der Dichte (Valson). In ähnlicher Weise leitet der Vf. auch für andere Eigenschaften der Salzlsgg. Moduln ab, insbesondere Moduln der Dampfspannung, des osmotischen Druckes, der Gefrierpunktserniedrigung, der Siedepunktserhöhung, der Kompressibilität, der Kapillarität. Das Gesetz der Moduln hat der Vf. abgeleitet, ohne die Annahme der elektrolytischen Dissociation der Salze zu machen. Es gilt, wenn zwischen den einzelnen Salzen ein von der Verdünnung unabhängiges Gleichgewicht herrscht. (C. r. l'Acad. d. sciences **130**. 829—32. [26/3.*].) Bodländer.

Helmuth von Oettingen, *Über die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren.* Bei Zusatz einer S. zu einer Lsg. von Natriumthiosulfat tritt die Abscheidung des Schwefels nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit ein. Es wurde ein App. konstruiert, durch welchen der Beginn der Schwefelabscheidung scharf erkannt werden konnte. Es ergab sich, dafs die Zeit, nach welcher die Trübung eintritt, von der Wasserstoffionenkonzentration der zugesetzten S. abhängt. Es ergab sich die rein empirische Beziehung $y = \frac{1}{A \log(1+bx)}$, worin y die bis zum Eintritt der Trübung verlaufene Zeit, x die Konzentration der Wasserstoffionen und A und b Konstanten bedeuten. Die Zeit bis zum Trübungseintritt ist nur von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig und bei verschiedenen Säuren von der Natur der Anionen unabhängig. Der Zusatz von Natriumsulfit bewirkt eine Verzögerung des

Trübungseintrittes. Es scheint, dafs daher aufser der Wegnahme der H-Ionen durch die SO_3-Ionen auch die Umkehrung der Rk. $\overline{S_2O_3} = \overline{SO_3} + S$ eine Rolle spielt. Da zwischen Thiosulfat und Sulfit aber noch andere komplizierte Rkk. eintreten, war es nicht möglich, das Gleichgewicht der Hauptreaktion und seinen Einflufs auf die Trübungsgeschwindigkeit festzustellen. Auch die Zunahme der Trübung ist abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration. Sie wurde durch Messung der Änderung der Leitfähigkeit verfolgt. Es ergab sich, dafs verschiedene SS. bei gleicher Konzentration der H-Ionen die Thiosulfatlsg. gleich schnell zersetzen. (Z. physik. Ch. **33**. 1—38. 3/4. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

O. Sulc, *Hydrolyse der Polysaccharide und Esterzersetzung unter der katalytischen Wirkung einiger Metalle.* (Vgl. Z. physik. Ch. **21**. 481; C. **97**. I. 219.) Die Inversion des Rohrzuckers durch verd. Salzsäure wird verzögert, wenn fein verteiltes Palladium zugegen ist. Auch die Hydrolyse der Maltose durch Kochen mit reinem W. wird durch die Ggw. von fein verteiltem Palladium verzögert. Raffinose wird durch kochendes Wasser ohne oder bei Ggw. von Palladium nur wenig hydrolysiert. Die Hydrolyse durch SS. wird durch Palladium verzögert. Die Zers. des Amylacetats und des Isobutylacetats durch Erhitzen mit W. auf 100° wird bei Ggw. von Osmium, Palladium, Rhodium, Iridium, Silber und Kupfer verzögert. Quecksilber übt nur einen sehr geringen verzögernden Einflufs aus. (Z. physik. Ch. **33**. 47—56. 3/4. Prag.) BODLÄNDER.

Richard Zsigmondy, *Bemerkungen zu der Abhandlung: „Über die Natur der sogenannten kolloidalen Metalllösungen“.* In der Abhandlung von STOECKL u. VANINO (Z. physik. Ch. **30**. 98; C. **99**. I. 956) ist die Ansicht verfochten worden, dafs die kolloidalen Lsgg. Suspensionen seien, und es ist dies namentlich auch für die von dem Vf. (LIEBIG's Ann. **301**. 29; C. **98**. II. 471) untersuchten Goldlsgg. behauptet worden. Es kann aber der Nachweis, dafs die kolloidalen Lsgg. das Licht reflektieren, nicht als beweisend für ihre Suspensionsnatur angesehen werden, da die Lichtreflexion nicht durch den kolloidal gelösten Stoff verursacht sein mufs, sondern von gröberen suspendierten Partikeln herrühren kann. Stoffe, die kolloidal gelöst sind, haben meist einen gröfseren Energieinhalt als dieselben Stoffe in fester oder suspendierter Form. Das tritt insbesondere bei dem kolloidalen Silber hervor, das bei dem Übergang in normales Silber Wärme entwickelt. Den Beweis, dafs die in den kolloidalen Lsgg. vorhandenen Stoffe in fester Form in der Fl. vorhanden sind, haben ST. und V. nicht erbracht. Dafs durch Ausfrieren das Gold aus der kolloidalen Lsg. abgeschieden und dann nicht mehr gelöst wird, beweist nicht, dafs es auch vorher nicht gelöst war. Auch die übrigen von ST. und V. angeführten Gründe für die Suspensionsnatur der Metalllsgg. sieht der Vf. nicht als beweisend an. (Z. physik. Ch. **33**. 63—73. 3/4.) BODLÄNDER.

F. A. H. Schreinemakers, *Über einige Gleichgewichte im System: Wasser, Phenol und d-Weinsäure oder Traubensäure.* Es wurde der Einflufs von Zusätzen von Weinsäure und von Traubensäure auf die Löslichkeit des Phenols in W. bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Unters. erfolgte, indem gewogene Mengen der drei Bestandteile erhitzt wurden, bis eben eine homogene Lsg. entstand. Es ergab sich, dafs α-Weinsäure u. Traubensäure gleich stark die Löslichkeit des Phenols in W. erniedrigen, dafs aber dieser Einflufs sehr gering ist und weit kleiner als der Einflufs des Chlornatriums. Die Temperatur, bei der Schichtenbildung überhaupt nicht mehr eintritt, wird durch 10% Weinsäure von 68 auf 71,5°, durch 40,9% auf 97° erhöht. (Z. physik. Ch. **33**. 74—77. 3/4. Leiden.) BODLÄNDER.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte im System: Wasser, Phenol und Aceton.* Durch Zusatz von Aceton zu W. wird die Löslichkeit des Phenols in der

wss. Phase verringert und die Temperatur, oberhalb welcher keine Schichtenbildung mehr eintritt, wird erhöht. Für das binäre System Wasser-Phenol liegt die Maximaltemperatur bei 68°. Durch 1,83 °/₀ Aceton wird sie auf 76° erhöht, durch 4,24 °/₀ auf 84°, durch etwa 20 °/₀ auf 92°. Das ist die höchste Temperatur, bei welcher überhaupt in einem System aus den drei Stoffen noch Schichtenbildung eintritt, da bei weiterer Vermehrung des Acetonzusatzes die Maximaltemperatur wieder sinkt. 68° ist nicht nur die Maximaltemperatur der Schichtenbildung für ein System Wasser-Phenol, sondern auch für ein System Wasser mit 52 °/₀ Aceton u. Phenol. Zwischen 68 u. 92° liegt ein Gebiet, in welchem Wasser u. Phenol, Wasser u. Aceton u. Phenol u. Aceton sich in allen Verhältnissen ohne Schichtenbildung mischen, in welchem aber Wasser, Aceton und Phenol ternäre Systeme mit Schichtenbildung geben können. Wasser mit 64,9 °/₀ Aceton giebt nur bei Temperaturen unter 32° mit Phenol zwei flüssige Schichten. Es wird eine zusammenfassende Darst. der bisherigen Unterss. des Vf.'s über ternäre Systeme gegeben, in denen zwei oder drei fl. Phasen auftreten können. (Z. physik. Ch. 33. 78—98. 3/4. Leiden.) BODLÄNDER.

C. Frenzel, *Über einige Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks.* Die grofse Leitfähigkeit der Lsgg. von Salzen in fl. Ammoniak fordert dazu heraus, die Eigenschaften dieses Lösungsmittels mit denen des Wassers zu vergleichen. Es sind solche Unterss. schon von CADY (The Journ. of Physical Chem. 1. 707; C. 98. I. 167), von FRANKLIN und KRAUS (Amer. Chem. J. 21. 1. 8; C. 99. I. 515) u. von GOODWIN und THOMPSON (Phys. Review 8) ausgeführt worden, aber aus mehrfachen Gründen der Ergänzung bedürftig. Der grofsen Leitfähigkeit entspricht nicht eine grofse Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Wenn man Ammoniak mit W. bei den Kp. beider vergleicht, wird allerdings das Verhältnis etwas geringer, als wenn man sie bei gleicher Temperatur vergleicht, da es von 80 : 22 auf 52,2 : 22 sinkt. Dafs die grofse Leitfähigkeit der Lsgg. in fl. Ammoniak nicht von sehr grofser Wanderungsgeschwindigkeit bei kleiner Dissociation berührt, wurde durch besondere, allerdings nur qualitativ durchführbare Vers. bewiesen. Dafs Lsgg. von Metallen in fl. Ammoniak metallisch leiten, ist dem Vf. nicht wahrscheinlich.

Es wurde die Leitfähigkeit von r e i n e m fl. Ammoniak gemessen. Die bisherigen Messungen beziehen sich auf ein Material, das durch W. u. Pyridinbasen stark verunreinigt ist. Das aus reinem Chlorammonium u. Kalk dargestellte u. über Kaliumkupferoxyd getrocknete Gas wurde mit Hilfe einer Mischung von festem Kohlendioxyd u. Ä. verflüssigt u. wiederholt fraktioniert. Das gereinigte Prod. hat eine weit geringere Leitfähigkeit, als bisher gefunden worden war; sie beträgt bei $-79,3°$ $1,33 \times 10^{-7}$ (Ohm^{-1} ccm^{-1}) u. $1,47 \times 10^{-7}$ bei $-73,6°$, ist also nur 4—5 mal so grofs, als die des reinsten W. Wasserzusatz vergröfsert die Leitfähigkeit zwar ziemlich bedeutend, aber doch bei weitem nicht so stark, als der vollständigen Addition unter B. von Ammoniumhydroxyd entspräche. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist etwa 1,9 °/₀ für 1° Erwärmung. Verunreinigung durch W. erniedrigt den Temperaturkoeffizienten.

Um zu prüfen, welche Ionen im fl. Ammoniak die Leitfähigeit bedingen, wurden die Kurven der Änderung des Stromes nach der elektromotorischen Kraft aufgenommen. Wegen der geringen Leitfähigkeit des reinen Ammoniaks wurden Lsgg. verschiedener Salze untersucht, u. als Zersetzungspunkte des Ammoniaks selbst wurden die Knickpunkte angegeben, die bei allen Lsgg. wiederkehrten. Als solche wurden drei Punkte bei 0,48, 0,66 u. 0,78 Volt festgestellt. Diese entsprechen der Dissociation des Ammoniaks nach den Gleichungen:

$$NH_3 = \overset{-}{NH_2} + \overset{+}{H};\quad NH_3 = \overset{--}{NH} + 2\overset{+}{H};\quad NH_3 = \overset{---}{N} + 3\overset{+}{H}.$$

Bei Unterss. der Lsgg. von Chlorammonium ergab sich aufserdem ein Knickpunkt

bei 1,55 Volt. Lsgg. von W. in Ammoniak zeigten keine scharfen Knickpunkte. Der Vf. schließt daraus, aus der relativ geringen Leitfähigkeitserhöhung durch Wasserzusatz und aus theoretischen Überlegungen auf Grund des Massenwirkungsgesetzes, daſs das W. nur zum sehr kleinen Teil mit dem Ammoniak Ammoniumhydroxyd gebe. Gleiches ist, wie auch von anderer Seite hervorgehoben worden ist, für die Lsgg. von Ammoniak in W. wahrscheinlich. Um festzustellen, ob bei der Zers. des fl. Ammoniaks durch den Strom an der Kathode Wasserstoff auftrete, wurde die kathodische Polarisation in fl. Ammoniak untersucht. Es ergab sich, daſs eine kleine kathodisch polarisierte Platinelektrode bei dem Zersetzungspunkt gegen eine Wasserstoffelektrode eine Spannung von 0,1 Volt zeigte. Daſs der Wert nicht Null ist, erklärt der Vf. dadurch, daſs an der Wasserstoffelektrode wegen des groſsen Dampfdruckes des Ammoniaks der Wasserstoff unter kleinerem als Atmosphärendruck steht. (Z. f. Elektrochemie **6**. 477—80. 485—89. 493—500. 22/3. 29/3. 5/4. Göttingen. Inst. f. phys. Ch. u. Elektrochemie.) BODLÄNDER.

Henri Becquerel, *Ablenkung der Radiumstrahlen in einem elektrischen Felde.* Die Identität der Radiumstrahlen mit den Kathodenstrahlen, die sich durch die Unters. der Eigenschaften der durch ein magnetisches Feld ablenkbaren Strahlen ergeben hatte, ist noch mehr dadurch bewiesen worden, daſs Herr und Frau CURIE gezeigt haben, daſs Radiumstrahlen negative elektrische Ladungen transportieren. Der Vf. untersuchte die Ablenkung der Radiumstrahlen in einem elektrischen Felde, die darum besonders interessant ist, weil sie durch Vergleich mit der magnetischen Ablenkung gestattet, die Geschwindigkeit der Übertragung elektrischer Ladungen u. die Beziehung der materiellen MM. zu der Ladung, die sie transportieren, zu berechnen. In einem elektrischen Felde von $1{,}02 \cdot 10^{12}$ CGS-Einheiten betrug die Ablenkung 0,4 cm. Es ist sehr wahrscheinlich geworden, daſs die durch das elektrische Feld abgelenkten Strahlen mit denen, die durch das magnetische Feld abgelenkt sind, identisch sind. Es ergiebt sich durch den Vergleich der Ablenkungen im elektrischen und im magnetischen Felde für die Geschwindigkeit der Strahlen der ungefähre Wert $1{,}6 \cdot 10^{10}$, der zwischen $^1/_2$ und $^2/_3$ des Wertes der Lichtgeschwindigkeit liegt und sehr ähnlich ist der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen. Für das Verhältnis: materielle Masse durch elektrische Ladung, welche von ihr transportiert wird, ergiebt sich der Wert 10^{-7}, der gleichfalls von derselben Gröſsenordnung ist, wie der für Kathodenstrahlen erhaltene Wert.

Durch Vergleich mit den von Herrn und Frau CURIE erhaltenen Zahlen für die in einer Sekunde von 1 qcm Oberfläche ausgestrahlte Elektrizitätsmenge — $4 \cdot 10^{-12}$ CGS-Einheiten — erhält man als Maſs der von 1 qcm ausgestrahlten elektrischen Energie 5,1 CGS-Einheiten, d. h. einige Zehnmillionstel Watt. Aus dem Verhältnis der M. zur transportierten Elektrizitätsmenge $= 10^{-7}$ kann man schlieſsen, daſs dieser Energieverlust einem Stoffverlust von etwa einem Milligramm in einer Milliarde Jahren entsprechen würde. Es kann also die durch die radioaktiven Stoffe ausgesandte Energie dem Stoffe selbst entstammen, ohne daſs dieser eine merkliche Gewichtsverminderung erfährt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 809—15. [26/3.*].) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Schlagdenhauffen u. **Pagel**, *Über selenhaltige Schwefelsäure.* Wenn man für Laboratoriumzwecke reine Salzsäure aus NaCl und reiner Schwefelsäure darstellt, bemerkt man das Freiwerden von Selen. Zahlreiche Proben reiner Schwefelsäure verschiedener Bezugsquellen, welche die Aufschrift „reine“ oder „gewöhnliche“ Schwefelsäure trugen, enthielten Selen. Vff. befreiten die Schwefelsäure von dieser Verunreinigung durch Rektifizieren über Kaliumdichromat. Die Ggw. des Selens in der

S. läſst sich übrigens durch Codeïn nachweisen (DRAGENDORFF'sche Rk.). Es genügen 5—6 Tropfen der S., um das Alkaloid nach einigen Minuten in der Kälte grün, bei Wasserbadtemperatur grünblau zu färben. Diese Rk. kommt an Empfindlichkeit der bekannten Brucinrk. gleich, durch welche man Nitroprodd. in der Schwefelsäure nachzuweisen pflegt. (J. Pharm. Chim. [6] **11**. 261—62. 15/3.) PROSKAUER.

Victor Lenher, *Einige neue Tellurverbindungen.* Selentetrabromid bildet mit den Bromiden organischer Basen Doppelverbb. von dem Charakter der Ammoniakdoppelverb. $(NH_4)_2SeBr_6$, während Doppelverbb. des Selentetrachlorids nicht existieren; (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 572; C. **98**. II. 657). Das *Tellur* liefert nach der vorliegenden Abhandlung analoge Doppelverbb. sowohl als Tellurtetrachlorid, wie auch als Tellurtetrabromid, u. zwar nicht allein mit organischen aliphatischen Basen u. Pyridin u. Piperidin, sondern auch mit wahren aromatischen Basen u. Chinolin. Die Doppelverbb. bilden sich als rote, resp. gelbe Ndd. beim Zusammengeben der bromwasserstoff-, resp. chlorwasserstoffsauren Lsgg. des Tellurdioxyds und der entsprechenden Base, sind l. in verdd. SS. und A. und werden durch reines W. unter Rückbildung von Tellurdioxydhydrat wieder zerlegt. Die Analyse geschah durch titrimetrische Halogenbestimmung in der weinsauren Lsg. der Salze.

Methylaminbromtellurat, $(CH_3NH_3)_2TeBr_6$, reguläre rote Oktaeder, von hohem Brechungsvermögen. — *Methylaminchlortellurat*, $(CH_3NH_3)_2TeCl_6$, gelbe hexagonale Platten, von geringem Brechungsvermögen. — *Äthylaminbromtellurat*, $(C_2H_5NH_3)_2\cdot TeBr_6$, rote hexagonale Platten. — *Äthylaminchlortellurat*, $(C_2H_5NH_3)_2TeCl_6$, gelbe hexagonale Platten. — *Trimethylaminbromtellurat*, $[(CH_3)_3NH]_2TeBr_6$, rote orthorhombische Krystalle. — *Anilinbromtellurat*, $(C_6H_5NH_3)_2TeBr_6$, rote monokline Täfelchen. — *Anilinchlortellurat*, $(C_6H_5NH_3)_2TeCl_6$, gelbes lockeres Salz. — *Pyridinbromtellurat*, $(C_5H_5NH)_2TeBr_6$, feine rote Krystalle. — *Pyridinchlortellurat*, $(C_5H_5NH)_2\cdot TeCl_6$, gelbe isometrische Krystalle. — *Chinolinbromtellurat*, $(C_9H_7NH)_2TeBr_6$, kleine rote Krystalle. — *Chinolinchlortellurat*, $(C_9H_7NH)_2TeCl_6$, kleine gelbe Krystalle. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 136—41. März. [27/1.] HAVEMEYER Lab. Columbia Univ.) RUFF.

André Brochet, *Über die Elektrolyse des Chlorkaliums.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 196—210. März. — C. **1900**. I. 452. 842.) BODLÄNDER.

Henri Moissan, *Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure und Fluor auf Glas.* (Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 516—31. 2/4. — C. **1900**. I. 89.) HESSE.

Henri Moissan, *Über die Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure dem Volum nach.* (Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 531—36. 2/4. — C. **1900**. I. 711.) HESSE.

A. Ladenburg u. **C. Krügel**, *Über das Krypton.* Es wurde der Verdampfungsrückstand von 850 l flüssiger Luft, die auf der Fabrik Rhenania bei Aachen dargestellt worden waren, im ganzen 3 l Fl., verdampft, wobei 2300 l Gas erhalten wurden. Nach Beseitigung des Sauerstoffs durch glühendes Kupfer blieben nur 120 l, die nach den von Lord RAYLEIGH u. RAMSAY angewandten Methoden vom Stickstoff befreit wurden. Der Rest von 3,5 l wurde in flüssiger Luft kondensiert, wobei eine durchsichtige, farblose Fl. mit einer kleinen Menge farbloser Krystalle erhalten wurde. Durch fraktionierte Dest. gelang es, die Fl. zu verdampfen und schlieſslich einen krystallinischen Rückstand zu erhalten, der F. —147° besaſs und oberhalb des F. schnell verdampfte. Das daraus gewonnene Gas zeigte die Kryptonlinien D_4 586,9 $\mu\mu$ und 558,1 $\mu\mu$ sehr glänzend und nur einige schwache Argonlinien. Die hellsten Argonlinien und das ganze violette Ende des Argonspektrums fehlten. Das Gas, welches nur noch ganz geringe Mengen Argon enthielt, hatte DD. 58,81, bezogen auf Sauerstoff = 32. Nahezu dieselbe DD., 58,67, ergab sich, als das Gas nochmals mit Sauerstoff den Entladungen ausgesetzt und dann vom Sauerstoff befreit wurde. Das

Atomgewicht des Kryptons ist also kleiner, als Ramsay annahm. Stellt man die neuen Elemente vor die Gruppe I des periodischen Systems, so müfste He vor Li, Ne vor Na, A vor K und Kr vor Cu kommen. Der Umstand, dafs Krypton krystallisiert, kann vielleicht dazu benutzt werden, das Element aus den in der flüssigen Luft suspendierten festen Körpern zu gewinnen, die vielleicht aufser aus festem CO_2 auch aus festem Krypton bestehen. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **16**. 212—17. [22/3.*].) Bodländer.

Hugo Witt, *Über die Konstitution des Wassers.* Röntgen hat die Ansicht aufgestellt, dafs das flüssige Wasser eine ungesättigte Lsg. von Eismolekülen in Wassermolekülen sei. de Coppet hat diese Hypothese benutzt, um aus der Ausdehnung des W. den Gehalt des W. an Eismolekülen zu berechnen. Zwischen 0 u. $+4^{\circ}$ scheint danach das W. 50% Eismoleküle zu enthalten. Der Vf. benutzte die Resultate von Ramsay und Shields über die Änderung der Oberflächenspannung des Wassers, um unter gewissen Annahmen das Verhältnis der Eismoleküle zu den Wassermolekülen zu bestimmen. Wenn die Konzentration der Dampfmoleküle für verschwindend klein angesehen wird, u. wenn die Wassermoleküle die Formel $(H_2O)_2$ haben, ergiebt sich der von de Coppet gefundene Gehalt 50% unter der Annahme, dafs die Eismoleküle die Formel $(H_2O)_3$ besitzen. Beim Auflösen eines festen Körpers in W. wird die Menge der Flüssigkeitsmoleküle auf Kosten der Eismoleküle vergröfsert. Es wird dadurch erklärt die Lösungskontraktion, welche für einen Nichtleiter bei grofser Verdünnung etwa 5 ccm pro Grammmolekül ausmacht, die Verschiebung der Temperatur für das Dichtemaximum mit der Konzentration der Lsgg., die Verringerung der spezifischen Wärme der Lsgg., die Wärmeabsorption beim Lösungsvorgang und die Abweichung der Dampfdruckerniedrigungen vom Raoult'schen Gesetz, welche der Vf. bei Unterss. mit Hilfe des Hygrometers von Sondén an Lsgg. von Chlorkalium u. von Zucker beobachtet hat. Bei einer 30%ig. Zuckerlsg. ergab sich eine um 44% zu grofse Dampfdruckerniedrigung. Auch die zu starke Zunahme des osmotischen Druckes mit der Konzentration sucht der Vf. durch seine Annahmen zu erklären. (Ofversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar **1900**. 63—83. Stockholms Hogskola. Sep. v. Vf.) Bodländer.

Geo. S. Fraps, *Die vermeintlichen isomeren Kaliumnatriumsulfite.* (Angeregt und geleitet von **Ira Remsen**.) Nach der herrschenden Ansicht über die Struktur der schwefligen S.: $H—SO_2—OH$, leiten sich von derselben theoretisch zwei isomere Kaliumnatriumsulfite, $K—SO_2—ONa$ und $Na—SO_2—OK$, ab, die sich nach älteren Angaben auch wirklich bilden sollen, je nachdem man saures Kaliumsulfit mit Natriumcarbonat oder saures Natriumsulfit mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Wenn die beiden so entstehenden Salze wirklich verschiedene Struktur haben, müfste sich das in ihrem Verhalten gegen Jodäthyl geltend machen, indem einmal ein Doppelsalz $4C_2H_5SO_2ONa \cdot KJ$, das zweite Mal ein solches $4C_2H_5SO_2OK \cdot NaJ$ entstehen u. durch Feststellung des Verhältnisses K : Na nachweisbar sein müfste. Frühere Forscher teilen auch Ergebnisse mit, die in diesem Sinne zu deuten sind u. für die Existenz zweier strukturverschiedener Kaliumnatriumsulfite sprechen. Vf. wiederholt diese Verss., kann aber selbst unter den günstigsten Bedingungen keine Verschiedenheit der beiden, angeblich isomeren Kaliumnatriumsulfite gegen Jodäthyl nachweisen. Es scheint danach, dafs beide Salze von gleicher Struktur sind, und zwei Isomere nicht existieren. (Amer. Chem. J. **23**. 202—14. März. [Dez. 1898.] John Hopkin's University. Chem. Lab.) Posner.

de Forcrand, *Über die Bariumperoxydhydrate.* Vf. teilt mit, dafs die bei seiner früheren Mitteilung (S. 845) angestellten Berechnungen auf der falschen Gleichung:

$$BaO \cdot 9H_2O + \text{Wasser} = +14{,}1 \text{ Cal.}$$

aufgebaut worden sind, während die Rk. in Wirklichkeit endothermisch ist. Er ersetzt daher die früheren Berechnungen durch neue. (C. r. d'Acad. des sciences **130**. 834—37. [26/3.*].) Hesse.

H. du Bois und **O. Liebknecht**, *Molekulare Suszeptibilität der Salze seltener Erden*. Auf die Entgegnung von Stefan Meyer (S. 582) erwidernd, geben Vff. zunächst zu, die auf Veranlassung von L. F. Nilson und O. Petterson durch K. Angström ausgeführte Unters. des magnetischen Charakters verschiedener Erden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1465) übersehen zu haben. Hiernach käme in bezug auf die qualitative Feststellung des Paramagnetismus der Verbb. der seltenen Erden K. Angström die Priorität zu. Weiter führen die Vff. aus, dafs die von Stefan Meyer ermittelten Atommagnetismen der in trockener Form untersuchten Verbb. seltener Erden und die von ihnen für die gel. Salze gefundene molekulare Suszeptibilität wohl im grofsen und ganzen miteinander im Einklang stehen, dafs aber von einer überraschend guten Übereinstimmung, wie sie Stefan Meyer findet, keine Rede sein könne. Vff. schliefsen sich endlich der Ansicht Stefan Meyer's, nach der der Paramagnetismus der Y- u. Yb-Verbb. von einer Er-Beimischung herrührt, in bezug auf die Y-, nicht aber in bezug auf die Yb-Verbb. an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 975—77. 9/4. [März]. Berlin.) Düsterbehn.

Arthur Rosenheim und **Johannes Schilling**, *Über Salze des Thoriums*. Zur Ergänzung unserer Kenntnisse über die Beziehungen der Thoriumverbb. zu den nächststehenden Elementen der 4. Gruppe des periodischen Systems wurden die folgenden Salze dargestellt: Thoriumchloride. Aus dem „absolut chemisch reinen" Thoriumnitrat der Firma E. de Haën wurde in der Wärme durch Ammoniak das Hydroxyd gefällt, das mit W. und dann mit A. gewaschen wurde. Beim Eintragen in starke alkoh. Salzsäure lieferte es eine gelbliche Lsg., die unter 50 mm Druck konzentriert u. dann über Schwefelsäure u. Ätzalkali zum Krystallisieren gebracht wurde. Zuerst schieden sich weifse, ziemlich hygroskopische Nädelchen des *Oxychlorides*, $Th(OH)_2Cl_2 + 8H_2O$, ab, dann folgten diamantglänzende, leidlich luftbeständige Krystalle des *Tetrachlorides*, $ThCl_4 + 9H_2O$. — Ein *Oxychlorid*, $Th(OH)Cl_3 + 11H_2O$, erhielten die Vff., als aus der alkoh. Lsg. der A. fast ganz abdestilliert und der sirupöse Rückstand mit Salzsäure der D. 1,12 aufgenommen wurde; über Schwefelsäure schied sich dann ein krystallinisches Pulver ab, das sehr annähernd der gegebenen Formel entsprach. — Die der entsprechenden Pt-Verb. analoge *Thoriumchloridchlorwasserstoffsäure*, H_2ThCl_6, war bisher nicht erhältlich, doch gelang es, aus Thoriumchlorid u. Pyridinchlorhydrat in A. das *Pyridindoppelsalz*, $(C_5H_5N)_2H_2ThCl_6$, zu bereiten; weifse, derbe Krystallkrusten; luftbeständig. — Thoriumbromide. Aus der alkoh.-bromwasserstoffsauren Lsg. des Bromides fielen beim Einengen im Vakuum mikrokrystallinische, anscheinend komplizierter zusammengesetzte Verbb. aus; beim langsamen Eindunsten über Schwefels. u. Ätzkali schieden sich dagegen quadratische, ziemlich luftbeständige Kryställchen des *Oxybromides*, $Th(OH)_2Br_2 + 11H_2O$, ab, dann folgten weifse, an der Luft schnell unter Abgabe von HBr zerfliefsende Nadeln des *Tetrabromides*, $ThBr_4 + 7H_2O$. — Von der in freier Form nicht erhaltenen *Thoriumbromidbromwasserstoffsäure* wurde das in W. und absol. A. ll. *Pyridinsalz*, $(C_5H_5N)_2H_2ThBr_6$, analysiert; zu weifsen, festen Krusten vereinigte Krystalle, die sich an der Luft ziemlich schnell unter Abgabe von HBr u. Br zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 977—80. 9/4. [28/3.] Wissenschaftl.-chem. Lab. Berlin N.) Stelzner.

Theodore William Richards u. **Gregory Paul Baxter**, *Revision des Atomgewichtes von Eisen*. (Vorläufige Mitteilung.) Als Ausgangsmaterial für die Bestimmung des Atomgewichtes wurde Ferrioxyd gewählt und dieses durch H zu metallischem Fe reduziert. Zur Darst. des Ferrioxydes gingen die Vff. zuerst von Ferrihydroxyd aus, das in einem trockenen Luftstrom mehrere Stunden lang bis zum

konstanten Gewicht erhitzt wurde. Bei dieser Operation, ebenso bei der darauf folgenden Reduktion einer gewogenen Menge des Oxydes mit Hilfe eines Stromes trocknen, elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs befand sich das Platinschiffchen mit dem Oxyd in einem großen Porzellanrohr, das in einem Fletscherofen auf etwa 900° erhitzt wurde. Zwei derartige Bestimmungen ergaben die Werte 55,885 und 55,916, im Mittel also den Wert 55,900. — Da dieser Wert beträchtlich niedriger ist, als der bisher angenommene (56,0), so befürchteten die Vff., daß das Ferrioxydhydrat durch Erhitzen auf hohe Temperatur nicht vollkommen in Ferrioxyd übergeführt werden könne u. wählten deshalb für die weitere Unters. ein anderes Verf. zur Darst. des Ferrioxydes, und zwar das Erhitzen von Ferrinitrat.

Das mit größter Sorgfalt rein dargestellte Ferrinitrat wurde durch schwaches Erhitzen im elektrischen Ofen auf 150° (Amer. Chem. J. **22**. 45; C. **99**. II. 505) in basisches Nitrat verwandelt, dieses zerrieben u. durch mehrstündiges Erhitzen auf etwa 900° im offenen Porzellanrohr in Oxyd übergeführt. Die Bestimmung der ev. noch in diesem Oxyd enthaltenen Gase wurde in der Weise ausgeführt, daß man das Oxyd in h. HCl, die $SnCl_2$ enthielt, unter Benutzung des in den Proc. Am. Ac. **28**. 200 beschriebenen App. löste. Es ergab sich, daß das Oxyd praktisch frei von inkludierten Gasen war. Dieses wurde sodann zu Metall reduziert. Fünf derartige Bestimmungen ergaben 55,883, 55,891, 55,891, 55,870, 55,882, im Mittel also den Wert 55,883. — Vergleicht man die beiden Bestimmungsreihen, so muß man folgern, daß das aus dem Nitrat gewonnene Oxyd im wesentlichen die gleiche Zus. besitzt, wie das aus dem Hydroxyd dargestellte. Der zu hohe Wert 55,916 der ersten Reihe ist sicher auf unvollständige Reduktion zurückzuführen. — Hieran schließt sich eine Aufzählung der älteren Arbeiten über diesen Gegenstand, sowie eine kritische Besprechung derselben. (Z. anorg. Ch. **23**. 245—54. 31/3. [Okt. 1899]. Cambridge. Chem. Lab. d. Harvard Coll.) DÜSTERBEHN.

Fonzes-Diacon, *Über das Zinkselenid und sein Dimorphismus*. Ein mit dem von MARGOTTET dargestellten, kubischen Zinkselenid isomorphes, hexagonales Zinkselenid wurde vom Vf. durch Einw. von H_2Se auf Chlorzink, durch Reduktion von Zinkseleniat mit Kohle im elektrischen Ofen u. durch Schmelzen des gefällten Zinkselenids im elektrischen Ofen gewonnen. Die erhaltenen Krystalle wirken auf polarisiertes Licht nicht ein und haben die D^{15}. 5,42, während das von MARGOTTET dargestellte Zinkselenid D^{15}. 5,40 zeigt. — Ein auf analogen Wegen erhaltenes, krystallinisches *Kadmiumselenid* wird Vf. später beschreiben. (C. r. d'Acad. d. sciences **130**. 832—34. [26/3.*].) HESSE.

A. Miolati, *Über Rhodanatokobaltiake*. Durch die Arbeiten von A. WERNER u. J. v. ZAWIDZKY über Rhodanverbb. der Kobaltiake (Z. anorg. Ch. **22**. 91. 422; C. **99**. II. 986. **1900**. I. 399) veranlaßt, teilt Vf. die Resultate einer vor einiger Zeit begonnenen, aber wieder abgebrochenen Unters. mit, soweit sie nicht schon von anderer Seite veröffentlicht sind. *Luteokobaltrhodanid*, $Co(NH_3)_6(SCN)_3$, dargestellt durch doppelte Umsetzung zwischen Luteokobaltsulfat und Rhodanbarium, Konzentrieren des Filtrates, zuerst auf dem Wasserbade, dann über H_2SO_4 und Umkrystallisieren des Salzes aus einer Rhodanmagnesiumlsg., aus der es beim Erkalten in Form orangegelber, glänzender Täfelchen ausfällt. Beim Versetzen einer w. Lsg. von Quecksilberrhodanid in Rhodanammonium mit in wenig w. W. gel. Luteokobaltrhodanid erhält man das *Quecksilberdoppelsalz*, $Co(NH_3)_6(SCN)_3 \cdot 2Hg(SCN)_2$, als schöne, gelbe Blättchen, die sich mit h. W. zers., aus einer verd. Rhodanammoniumlsg. aber umkrystallisiert werden können. Auf analoge Weise entsteht auch das *Silberdoppelsalz*, $Co(NH_3)_6(SCN)_3 \cdot 2AgSCN$, glänzende, gelbe Blättchen, die durch h. W. zers. werden. Das *Platindoppelsalz*, $[Pt(SCN)_6]_3[Co(NH_3)_6(SCN)_3]_2$ (?), ein orangegelber, mikrokrystallinischer, mit h. W. sich zers. Nd., entsteht beim Versetzen einer

Lösung von Luteokobaltrhodanid mit einer solchen von Kaliumplatinsulfocyanat. (Z. anorg. Ch. **23**. 240—44. 31/3. [Januar]. Rom. Istituto chimico.) DÜSTERBEHN.

H. Pélabon, *Einwirkung von Wasserstoff auf Selenquecksilber und die umgekehrte Reaktion.* Über den Inhalt dieser Abhandlung ist nach einer anders betitelten Arbeit desselben Vf. (C. r. l'Acad. des sciences **130**. 576; C. **1900**. I. 710) früher berichtet worden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 211—16. März.) BODLÄNDER.

V. v. Cordier, *Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln.* Vf. führte die Unters. in beistehendem App. (Fig. 44) aus. Derselbe besteht aus einem U-Rohr mit Gaszuführung *d*, Gasaustritt *e* u. 2 Silberspiralen *b* und b_1. Vf. verwendete zuerst aus Kaliumdichromat und Salzsäure entwickeltes, sauerstofffreies Chlor, welches er an den beiden Silberspiralen *b* u. b_1 vorüber durch den App. führte, ging dann aber zu elektrolytisch aus Salzsäure entwickeltem Chlor über, da das erste Verf. einen zu unregelmäßsigen Gasstrom lieferte. Zur Elektrolyse der Salzsäure dient App. Fig. 45. Sobald der Gasstrom durch Drehen des Hahnes

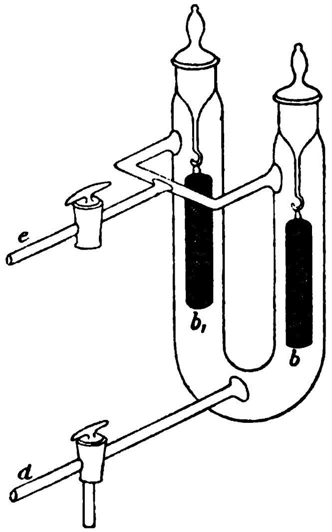


Fig. 44.

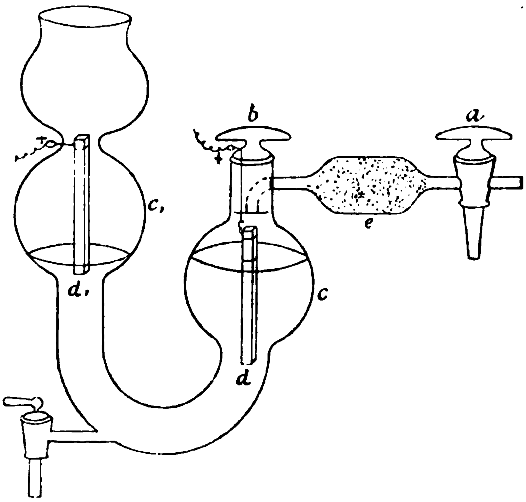


Fig. 45.

a oder des durchbohrten Stopfens *b* unterbrochen wird, drängt das noch entstehende Chlor die HCl aus der Kugel *c* nach c_1 zurück, wodurch der Kontakt mit den Elektroden aus präparierter Gaskohle *d* und d_1 aufgehoben wird; *e* ist Glaswolle zum Filtrieren des Gases. Zu jedem Vers. dienten zwei gleichgrofse U-Rohre (Fig. 44) und zwei Spiralenpaare, von denen das eine in einem innen schwarzen Holzkästchen vor Licht geschützt war. Statt des Chlors liefs sich infolge passender Anordnung der Gaszuleitungen jederzeit trockene Kohlensäure durch den App. leiten, die zur völligen Entfernung von etwa vorhandenem O erst über glühendes Kupfer gegangen war u. dazu diente, das Chlor zu verdrängen, da die Bestimmung der Chloraufnahme durch die Spiralen durch Wägung der ganzen App. geschah. Zur Erhaltung gleicher Temperatur in dem belichteten, wie unbelichteten App. wurden die von den Lichtquellen (Schnittbrenner, Auerlicht, Argandbrenner, Bogenlampe) ausgesandten Wärmestrahlen durch ein Wärmeabsorptionsgefäfs ($FeSO_4$-Lsg.) mit Wasserkühlung zurückgehalten.

Die Ress. der Unters. lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Völlig trockenes Cl wirkt auf Ag sowohl im Licht, wie im Dunkeln fast gar nicht ein. — 2. Das Licht bewirkt beim feuchten Cl dem Ag gegenüber eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit, welche von der Lichtintensität abhängig ist; letztere darf in nicht zu weiten Grenzen variiert werden, da sonst der gleichzeitig vor sich gehende Reduktionsprozeſs des AgCl überwiegt und die Steigerung beeinträchtigt. — 3. Belichtung des chlorierten Ag im indifferenten Gasstrom hat eine Gewichtsabnahme zur Folge, welche durch die Annahme einer Zers. des AgCl erklärt werden kann. — 4. Wird das Cl für sich intensiv belichtet, bevor es mit dem Ag in Berührung kommt, so tritt ebenfalls eine Steigerung der Chloraufnahme ein. — 5. In gleicher Weise begünstigt der durch das Cl hindurchschlagende Induktionsfunke die Rk. — 6. Cu mit Cl ähnlich behandelt, liefert keine in einer gewissen Regelmäſsigkeit stehende Ress. — Die Verss. werden fortgesetzt. (Monatshefte f. Chemie **21**. 184—99. 15/3. [14/12. 1899.] Chem. Lab. der techn. Hochsch. Graz.) Ruff.

F. Mawrow, *Einwirkung von Chlor auf eine Suspension von Kupferhydroxyd in Kalilauge.* Vf. berichtet über eine Reihe von Verss., nach den Angaben Krüger's (Dammer's Handbuch d. anorg. Ch. II. **2**. 658) durch Einleiten von Cl in eine Suspension von $Cu(OH)_2$ in Kalilauge die schöne rote Lsg. des kupfersauren Kaliums darzustellen. Die Verss., welche bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, waren sämtlich erfolglos. (Z. anorg. Ch. **23**. 233—35. 31/3. Rustschuk. Chem. Lab. d. Staatsgymnasiums „Prinz Boris".) Düsterbehn.

Ernst Cohen, *Physikalisch-chemische Studien am Zinn. Zweite Mitteilung.* (Vgl. S. 389.) Es wurde ein gröſseres Stück Zinn mit grauem Zinn geimpft und unter Pinksalzlsg. 3 Wochen bei —5° aufbewahrt. Das Stück ist mit grauen Warzen bedeckt. Der Übergang in graues Zinn schreitet jetzt bei gewöhnlicher Temperatur fort. — In England ist vor einigen Jahren eine Zinnschüssel gefunden worden, die vollständig aus grauem Zinn besteht. Die Schüssel stammt aus dem Jahre 350 nach Christus. Es hat hier die 1550jährige Aufbewahrung im Boden bei einer mittleren Jahrestemperatur von 10° ausgereicht, die in der Nähe des Umwandlungspunktes von 20° sehr langsame Umwandlung des weiſsen in graues Zinn zu bewirken. — Die Umwandlung des grauen in weiſses Zinn erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur über 20° liegt. Bei 40° ist sie so schnell, daſs sie nicht messend verfolgt werden kann. (Z. physik. Ch. **33**. 57—62. 3/4. Amsterdam.) Bodländer.

Organische Chemie.

G. Perrier, *Über die Rolle des Aluminiumchlorids bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion.* Die Aufklärung der Friedel-Crafts'schen Rk., welche Nencki (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2414; C. **99**. II. 755) Gustavson zugeschrieben hat, ist von dem Vf. bereits früher (C. r. d. l'Acad. d. sciences **116**. 1300; C. **93**. II. 119; Thèse inaug., Paris 1896) gegeben worden. — Zur *Darstellung von Ketonen nach Friedel-Crafts* verfährt man am besten wie folgt: Durch gelindes Erwärmen äquimolekularer Mengen Säurechlorid und $AlCl_3$ bereitet man zunächst die Doppelverbb. $(R\cdot CO\cdot Cl)\cdot AlCl_3$; dann läſst man dieselben in CS_2-Lsg. auf die entsprechende Menge des KW-stoffes einwirken, bis die theoretische Menge HCl entwickelt ist; beim Abkühlen krystallisiert die Doppelverb. des Ketons mit $AlCl_3$ aus, welche durch k. W. zu zerlegen ist. Die $AlCl_3$-Doppelverbb. sind in CS_2 so verschieden leicht l., daſs es hierdurch häufig gelingt, bei der Rk. entstehende Isomere zu trennen. — Über Doppelverbb. des $FeCl_3$ wird der Vf. demnächst im „Bull. Soc. Chim. Paris" berichten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 815—16. 9/4. [28/2.] Paris.) Stelzner.

G. Fels, *Über die Frage der isomorphen Vertretung von Halogen und Hydroxyl.* Vf. schliefst: Ist die isomorphe Vertretung von Fluor, Chlor und Hydroxyl, wie sie an verschiedenen Mineralien konstatiert ist, und wie sie zum Ausdruck kommt einerseits in chemischer Beziehung in dem wechselnden Mengenverhältnis der drei Bestandteile, andererseits krystallographisch in dem zwischen bestimmten Grenzen sich ändernden Axenverhältnis, ist eine solche ganz unabhängig von dem Mineral selbst, d. h. von den sonst noch vorhandenen Bestandteilen und von der Gröfse des Moleküls, so mufs sie sich auch bei künstlich dargestellten anorganischen u. organischen Verbb. wiederfinden.

Halogensubstitutionsprodukte des Benzols und Phenols. 1. Gruppe. *p-Dichlorbenzol*, $C_6H_4Cl_2^{1,4}$, nach Lehmann (Z. Krystall. **18**. 467) dimorph. Stabile Modifikation nach Des Cloizeaux monoklin, 2,3666 : 1 : 1,392, ac = 100° 25′. F. 53°, $D^{21,5}$. 1,526 (Fels). Starke negative Doppelbrechung. — *p-Dibrombenzol*, $C_6H_4Br_2^{1,4}$, F. 87—87,5°, $D^{17,5}$. 2,261. Monoklin, 2,472 : 1 : 1,3774, ac = 98° 11,5′. Aus Lg. oder A. Tafeln mit basaler Spaltbarkeit u. starker Doppelbrechung. Diese stabile Modifikation ist der vorhergehenden vollkommen isomorph. — *p-Dijodbenzol*, $C_6H_4Cl_2^{1,4}$, rhombisch, wahrscheinlich der labilen Modifikation der beiden vorigen entsprechend, 0,4342 : 1 : 0,3653. — *p-Bromphenol*, $C_6H_4(OH)^1Br^4$, tetragonal (pyramidal-hemiëdrisch) 1 : 0,4555 ohne irgend welche Beziehung zum p-Dijodbenzol. — *Hydrochinon*, $C_6H_4(OH)_2^{1,4}$, zwei Modifikationen, eine stabile, hexagonal-rhomboedrisch-hemiëdrische und eine labile, monokline, 2,605 : 1 : 1,558, ac = 107° (nach Lehmann), nur im Axenverhältnis Ähnlichkeit zum p-Dichlor- u. p-Dibrombenzol.

2. Gruppe. *Oxyhydrochinon*, $C_6H_3(OH)_3^{1,2,4}$, F. 140,5°. Nach Brezina monoklin, 0,7485 : 1 : 1,0106, ac = 91° 46′. — *Monochlorhydrochinon*, $(C_6H_3)_2^{1,4}Cl^2$, nach Fock monokline, dünne, basal spaltbare Tafeln, 2,7675 : 1 : 2,3092, ac = 117° 57′. Scharf vom vorigen unterschieden.

3. Gruppe. *s-Tetrabrombenzol*, $C_6H_2Br_4^{1,2,4,5}$, F. 180—181°, D^{20}. 3,027, monoklin, 0,9489 : 1 : 0,3474, ac = 94° 25,5′. Aus CS_2 dicke Prismen mit prismatischer Spaltbarkeit. — *s-Tetrachlorbenzol*, $C_6H_2Cl_4^{1,2,4,5}$, F. 140—141°, $D^{21,5}$. 1,858, völlig isomorph dem vorigen, 0,9041 : 1 : 0,36496, ac = 99° 26′. — *p-Dichlorhydrochinon*, $C_6H_2(OH)_2^{1,4}Cl_2^{2,5}$, von dem vorigen durch den Eintritt von Hydroxyl für Halogen vollkommen verschieden, F. 169—170°, D^{24}. 1,815, monoklin 1,2738 : 1 : 1,1259, ac = 105° 49,5′. Ziemlich vollkommene basale Spaltbarkeit, mittelstarke, positive Doppelbrechung. Krystalle wuchsen in Lsgg. der beiden anderen Verbb. nicht fort, eine zweite Modifikation wurde nicht erhalten.

4. Gruppe. *Hexachlorbenzol*, C_6Cl_6, F. 227°, $D^{23,5}$. 2,044. Aus CS_2 monokline, stark glasglänzende, dünne Prismen. Vollkommene basale Spaltbarkeit, starke Doppelbrechung. — *Hexabrombenzol*, C_6Br_6, F. über 315°, dem vorhergehenden völlig isomorph. Monoklin 2,0903 : 1 : 4,282, ac = 116° 28,5′. Aus Bzl. — *Pentachlorphenol*, $C_6Cl_5(OH)$, F. 190—191°, D^{22}. 1,978. Stabile Modifikation. Monoklin, 2,4689 : 1 : 3,2855, ac = 116° 1′. Aus Bzl. Vollkommene, basale Spaltbarkeit, starke positive Doppelbrechung. Die labile Modifikation ist isomorph der stabilen des Pentabromphenols u. umgekehrt als Isodimorphismus. — *Pentabromphenol*, $C_6Br_5(OH)$, F. 223 bis 224°. Stabile Modifikation. Monoklin, 3,0214 : 1 : 3,3832, ac = 102° 32,5′. Aus Bzl. kurze Prismen mit ziemlich vollkommener basaler und unvollkommener hemidomatischer Spaltbarkeit, sowie starker Doppelbrechung. — *Tetrabromhydrochinon*, $C_6Br_4(OH)_2^{1,4}$, F. 243—244°, D^{21}. 3,023. Aus A. + Ä. monokline Tafeln, 3,0437 : 1 : 2,9659, ac = 102° 8′. Vollkommene basale Spaltbarkeit, starker Pleochroismus. In der ganzen vorgeführten Verbindungsgruppe sind ein Winkel (11$\bar{1}$: 1$\bar{1}\bar{1}$), die optischen Eigenschaften und die Spaltbarkeit auffallend ähnlich. Alle Verbb., die sich vom Hydrochinon durch Ersatz der H des Benzolkerns durch Halogen ableiten, besitzen als einzige vollkommen basale Spaltbarkeit. Diese Regelmäfsigkeit fehlt, wenn ein

oder beide Hydroxyle des Hydrochinons auch noch durch Halogen ersetzt werden. Die Endglieder der Gruppe CCl_6, bezw. CBr_6 einerseits und die Hydrochinonderivate andererseits zeigen keine weiteren Beziehungen. $C_6Cl_5(OH)$ (stabil) neigt mehr jenen beiden Verbb. und $C_6Br_5(OH)$ (stabil) in bezug auf ac, und das {10$\bar{1}$} mehr den Hydrochinonen zu, doch liefsen sich keine Mischkrystalle erzielen, während solche, bezw. das Weiterwachsen eines Krystalls in der Lsg. einer nahe stehenden Verb. möglich waren.

Nitrosubstitutionsprodukte des Benzols u. Phenols. A. Mononitroverbindungen. Zunächst ist als Gruppe 5: 1. *m-Nitrochlorbenzol* nach BODEWIG rhombisch, 0,4975 : 1 : 0,5608. — 2. *m-Nitrobrombenzol* nach BODEWIG rhombisch, 0,4957 : 1 : 0,5549. — 3. *Nitrojodbenzol* nach PANEBIANCO monoklin, 2,2961 : 1 : 1,1297, ac = 104° 38′. 1. labil entspricht wahrscheinlich 3. stabil, welches durch Zwillingsbildung etc. die rhombische Symmetrie nachahmt. — Abweichend ist 4., *m-Nitrophenol*, $C_6H_4\cdot NO_2{}^1\cdot OH^3$, F. 93°, D^{19}. 1,827. Axenverhältnis nicht bestimmbar, sehr unvollkommene Spaltbarkeit nach {0001}, mittlere negative Doppelbrechung.

6. Gruppe. *p-Nitrochlorbenzol*, $C_6H_4\cdot NO_2{}^1\cdot Cl^4$, F. 83—84°, D^{18}. 1,520, monoklin, (nach JUNGFLEISCH rhombisch) 1,9577 : 1 : 1,1203, ac = 97° 11′. Prismen. Sehr unvollkommene Spaltbarkeit nach {001} u. {110}. — *p-Nitrobrombenzol*, $C_6H_4(NO_2)^1Br^4$, F. 126—127°, D^{22}. 1,934. Isomorph dem vorigen, 1,9336 : 1 : ?, ac = 97° 57′, unvollkommene basale Spaltbarkeit.

7. Gruppe. *Nitro-p-dibrombenzol*, $C_6H_3(NO_2)^1Br_2{}^{2,4}$, F. 82—82,5°, triklin, 1,1743 : 1 : 0,5364, bc = 62° 20′, ac = 123° 35′, ab = 121° 8,5′. Aus Aceton meist Tafeln nach {010}, ziemlich vollkommene basale Spaltbarkeit, starke Doppelbrechung. In bezug auf Habitus, Spaltbarkeit und optische Eigenschaften, nicht aber in den Winkeln stimmt hiermit das Nitro-p-dichlorbenzol überein. Die entsprechenden Phenole weichen vollständig ab, sind monoklin, das *Nitro-p-bromphenol* besitzt sehr unvollkommene Spaltbarkeit nach {10$\bar{1}$}, während die Benzole gute basale Spaltbarkeit aufweisen.

8. Gruppe. Gleich starker Gegensatz der Halogen- u. Hydroxylverbb. Nitro-v-tribrombenzol triklin u. Nitro-v-trijodbenzol (stark prismatisch) monoklin sind wahrscheinlich isodimorph, dagegen p-Nitro-o-o-dibromphenol triklin u. p-Nitro-o-o-dijodphenol triklin, beide ausgesprochen pyramidal.

9. Gruppe. Dijod-p-nitranisol und Nitropyrogallolmethylester haben zwar bei günstiger Aufstellung ac = 81° 58,5′, bezw. 81° 3′, und vollkommene basale Spaltbarkeit, doch ist Isomorphie nicht vorhanden.

B. Dinitroverbindungen. 10. Gruppe. Dinitrochlorbzl. stabil rhombisch, labil rhombisch, sphenoidisch-hemiëdrisch. Dinitrobrombenzol stabil rhombisch, labil triklin. — *Dinitrophenol*, $C_6H_3(NO_2)_2{}^{1,3}(OH)^4$, F. 114—115°, D^{24}. 1,683. Aus Aceton rhombisch, 0,4487 : 1 : 0,5278. Sehr unvollkommene prismatische Spaltbarkeit, mittelstarke Doppelbrechung. Diese drei Verbb. erhalten, wenn bei der 3. die a- u. c-Axe vertauscht werden, zwar ein ähnliches Axenverhältnis, doch besteht zwischen 1. und 2. einer- u. 3. andererseits keine Isomorphie, da der Habitus ein total abweichender ist Zum triklinen Dinitrojodbenzol hat das Phenol keinerlei Beziehung.

11. Gruppe. *Dinitrochlorphenol*, $C_6H_2(NO_2)_2{}^{1,3}\cdot Cl^5\cdot(OH)^4$, F. 81,5—82°, D^{22}. 1,74. Aus A. dünne, monokline Tafeln, 2,5212 : 1 : 1,7299, ac = 113° 32,5′. Unvollkommene basale Spaltbarkeit, starke negative Doppelbrechung. Das Dinitrobromphenol ist isomorph hiermit, das Dinitrodichlorbenzol aber weicht im Axenverhältnis u. Habitus stark ab.

C. Trinitroverbindungen. 12. Gruppe. *Trinitrochlorbenzol*, $C_6H_2(NO_2)_3{}^{1,3,5}\cdot Cl^4$, F. 83°, D^{20}. 1,797. Aus Chlf. monokline Prismen, 1,8329 : 1 : 0,8114, ac = 102° 51′. — *Trinitrojodbenzol*, $C_6H_2(NO_2)_3{}^{1,3,5}\cdot J^4$, F. 164—165°, $D^{22,5}$. 2,285. Aus Bzl. tetragonale, pyramidale Krystalle, a : c = 1 : 1,958. Unvollkommene basale Spaltbarkeit,

starke negative Doppelbrechung. — *Trinitrophenol*, $C_6H_2(NO_2)_3^{1,3,5} \cdot (OH)^4$, D^{19}. 1,767, aus A. und aus Ä. dünne, hemimorphe Tafeln. Also grofse Verschiedenheit.

Amidoderivate. 13. Gruppe. Starker Gegensatz zwischen Halogen- u. Hydroxylverbb. *p-Chloranilin*, $C_6H_4NH_2^1 \cdot Cl^4$, D^{19}. 1,427. Aus Bzl., Ä. oder Aceton rhombische Pyramiden, 0,935 : 1 : 0,804. Vollkommen isomorph ist das Bromanilin; beide bilden oktaederähnliche Pyramiden und zeigen keine Spaltbarkeit, das Amidophenol hingegen bildet nach {100} sehr vollkommen spaltbare Tafeln.

14. Gruppe. *p-Chloracetanilid*, $C_6H_4(NH \cdot C_2H_3O)^1 \cdot Cl^4$, F. 179—180°, D^{22}. 1,385. Rhombisch-hemimorph, dünne Tafeln, 1,3347 : 1 : 0,6857. Stark pyroelektrisch, vollkommene Spaltbarkeit nach {100}, unvollkommene nach {001}. — Das Brom- und Jodacetanilid sind im Gegensatz hierzu monoklin, stimmen aber blofs im Winkel ac und im Prismenwinkel annähernd überein mit dem *p-Acetylamidophenol*, $C_6H_4(NH \cdot C_2H_3O)^1(OH)^4$. F. 168—169°, D^{21}. 1,293. Monokline Prismen, 1,3688 : 1 : 1,5103, ac = 115° 49,5′. Nach {010} u. nach {10$\bar{1}$} unvollkommene Spaltbarkeit, sehr starke negative Doppelbrechung.

Benzoësäurederivate. 15. Gruppe. o-Chlorbenzoësäure und Salicylsäure erwiesen sich als nicht isomorph.

16. Gruppe. Fast keine Ähnlichkeit. *p-Chlorbenzoësäure*, $C_6H_4(COOH)^1 \cdot Cl^4$, F. 243°, D^{24}. 1,541. Sehr unsymmetrische, monokline Tafeln oder Prismen aus A.-Ä., 1,2738 : 1 : 3,3297, ac = 101° 35,5′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {111}, unvollkommene nach {20$\bar{7}$}, starke Doppelbrechung. — *p-Oxybenzoësäure*, $C_6H_4(COOH)^1 \cdot (OH)^4 + H_2O$, F. 213—214°, D^{22}. 1,404, monokline Prismen, 1,3475 : 1 : 1,0187, ac = 105° 26,5′. Keine Spaltbarkeit, sehr starke negative Doppelbrechung. — Auch bei Gruppe 17: p-Dichlorterephtalsäurediäthylester und p-Dioxyterephtalsäurediäthylester, sowie Gruppe 18: β-Phenyldichlorpropionsäure und β-Phenylglycerinsäure sind nur geringe Beziehungen zwischen den Halogen- und Hydroxylverbb. vorhanden. — Im allgemeinen geht aus allen diesen organischen Verbb. hervor, dafs Cl, Br und J nicht isomorph durch Hydroxyl vertreten werden können, dem Beispiel des Apatits nach scheint aber das F durch das Hydroxyl isomorph vertreten werden zu können, man wird hier zunächst annehmen müssen, dafs die Einw. auf die Krystallform durch andere Faktoren kompensiert wird, jedenfalls aber wird sich die Frage erst mit Hilfe organischer F-Verbb. lösen lassen.

Isomorphieverhältnisse. 1. Völlige Isomorphie herrscht zwischen β-Dinitro-p-dichlorbenzol u. *β-Dinitro-p-dibrombenzol*, $C_6H_2Br_2^{1,4}(NO_2)_2^{2,5}$, F. 160°, D^{22}. 2,504, aus CS_2 monokline Prismen, 2,2122 : 1 : 1,0336, ac = 116° 7′. Nach {100} ziemlich vollkommen, nach {001} unvollkommene Spaltbarkeit. Starke Doppelbrechung. — 2. Bei der Gruppe: Tetrachlorhydrochinon, Trichlorbromhydrochinon, p-Dichlor-p-dibromhydrochinon u. Tetrabromhydrochinon scheinen entsprechend dem regelmäfsigen Steigen des F. im allgemeinen alle Winkelwerte und die sich davon ableitenden Axenverhältnisse Funktionen des Mol.-Gew. der Verbb. darzustellen. — 3. *o-p-Dichlor-o-nitrophenol*, $C_6H_2(OH)^1 \cdot Cl_2^{2,4} \cdot NO_2^6$, F. 121—122°, D^{19}. 1,822. Monokline lange Prismen aus Ä. 0,5216 : 1 : 0,5983, ac = 114° 38,5′. Nach {100} ziemlich vollkommen, nach {001} unvollkommene Spaltbarkeit, sehr starke negative Doppelbrechung. Völlig isomorph hiermit sind o-p-Dibrom-o-nitrophenol und p-Brom-o-jod-o-nitrophenol, abweichend verhält sich: *o-p-Dijod-o-nitrophenol*, $C_6H_2(NH)^1 \cdot J_2^{2,4}(NO_2)^6$, F. 110°, $D^{20,5}$. 2,2415. Aus Aceton monokline, kurze Prismen nach {100} verzwillingt, 0,5948 : 1 : ?, ac = 101° 11′. Unvollkommene Spaltbarkeit nach {100} und {001}. — 4. *Dichlorcyanacetamid*, $CCl_2(CN)CONH_2$, $D^{22,5}$. 2,116. Monokline Tafeln (1,321 : 1 : 0,714, ac = 111° 33′) aus A. + Ä. Vollkommene basale, deutliche orthopinakoidale Spaltbarkeit, positive Doppelbrechung. — *Dibromcyanacetamid*, $CBr_2(CN)CONH_2$, D^{21}. 2,375. Aus A. monokline Prismen, aus Ä. mehr Tafeln, 1,2551 : 1 : 0,6384, ac = 113° 30′. Nach {110} vollkommene, nach {$\bar{2}$11} und {$\bar{2}$01} unvollkommene Spaltbarkeit, positive

Doppelbrechung — Trotz mannigfacher Verschiedenheiten lieferten diese beiden Verbb. doch Mischkrystalle, die denen des Dichlorcyanacetamids sehr ähnlich waren.

Morphotropieverhältnisse. Aus diesem Teile sei nur auf neu gemessene Verbb. kurz eingegangen, im übrigen wird auf das Original verwiesen. *s-Tribromphenol*, $C_6H_2 \cdot (OH)^1 \cdot Br_3{}^{2,4,6}$, F. 96°. Aus Bzl. lange, dicke, monokline Prismen (a : c = 1 : 0,67095, ac = 125° 8′). Zerfaserung infolge aufserordentlicher gleichmäfsiger Spaltbarkeit nach {100}, {101} u. {10$\bar{1}$}, starke Doppelbrechung. — *Pentabromphenolbrom*, $C_6 \cdot (OBr) \cdot Br_5$, F. 128—129°. Aus Chlf. rhombische Körner, 0,7816 : 1 : 0,5303. — *p-Dichlorterephtalsäuredimethylester*, $C_6H_2 \cdot (COOCH_3)_2{}^{1,4}Cl_2{}^{2,5}$, F. 137—138°, $D^{12,5}$. 1,612. Aus Bzl. und Aceton lange monokline Prismen bis Tafeln, 0,6263 : 1 : 0,2714, ac = 98° 58′. (Z. Krystall. **32**. 359—417. München.) HAZARD.

A. Wolkow u. **B. Menschutkin**, *Über die Darstellung der Grenzkohlenwasserstoffe.* In einer Vorrede wird die Litteratur über diesen Gegenstand zusammengestellt. Alsdann gehen die Vff. auf ihre eigenen Verss. über. Sie haben eine neue Methode zur Darst. von *Grenzkohlenwasserstoffen* entdeckt, indem sie das Jodid des zu gewinnenden Kohlenwasserstoffs in alkoholischer Lsg. auf ein Gemisch von Magnesium und Kupfersulfat einwirken liefsen. Die Endprodd. sind jedoch reiner, falls ohne Kupfersulfat gearbeitet wird. Derart wurden Äthan, Propan u. Isobutan gewonnen. Methan liefs sich nach dieser Methode nicht darstellen. In allen Fällen war den Paraffinen etwas Wasserstoff beigemengt. Rein gewinnt man sie, wenn man nach der vielfach bearbeiteten Rk. mit Zinkstaub auf die Jodalkyle einwirkt. Die Ausrechnung der Mengenverhältnisse geschieht nach folgenden Gleichungen:

$$2RJ + 2Zn = Zn(R)_2 + ZnJ_2,$$
$$Zn(R)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2RH.$$

Die gewonnenen Verbb. enthielten keine ungesättigten Prodd. Die letztere Darstellungsmethode ist vorzüglich für Vorlesungsversuche geeignet. (Journ. russ. phys.-chem Ges. **31**. 1009—15. 22/3. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

E. Pollacci, *Explosion eines Acetylengasometers infolge Bildung von Acetylenkupfer.* Eine in seinem Laboratorium stattgefundene Acetylengasexplosion giebt dem Vf. Veranlassung, vor der Verwendung von Kupfergasometern u. überhaupt metallischen Rezipienten für Acetylengas zu warnen. Das Eintreten der Explosion schreibt Vf. der Bildung von Acetylenkupfer zu; die Konstitution des letzteren nimmt er zu

C·H·Cu
‖ |
C·H·Cu

an. (L'Orosi **32**. 397—401. Dez. [22/11.] 1899. Pavia.) ROTH.

T. Gigli, *Über die Explosion eines Acetylen-Gasometers:* Ein Kupfergasometer von ca. 30 l Inhalt war im Mai mit Acetylen gefüllt worden. Von diesem Gase wurde etwa die Hälfte in einigen Tagen verbraucht, der Rest bis zum 8/11. bei Seite gestellt, dann das Acetylen durch W. verdrängt und Sauerstoff eingefüllt. Hiervon wurde ein Drittel in den nächsten 2—3 Tagen verbraucht, dann der Gasometer bei Seite gestellt. Er explodierte am 15/11. beim blofsen Berühren mit Heftigkeit u. grofsem Knall. Beide Böden wurden zerrissen, der cylindrische Teil längs der Lötstelle ganz aufgerissen.

Die ganze innere Oberfläche des Gasometers war mit einer Schicht einer fast schwarzen, vielleicht krystallisierten Kruste bedeckt, die nach freiwilligem Abtrocknen beim Reiben mit den Fingern oder selbst einer Feder sich entzündete und unter schöner, heftiger Funkenerscheinung an der berührten und an den benachbarten Stellen verbrannte. Vf. hält diese Substanz, die er nicht analysiert hat, für Kupferacetylen, glaubt hieraus schliefsen zu müssen, dafs auch unoxydiertes Kupfer von Acetylen angegriffen wird, und warnt vor Verwendung kupferner Gasometer für Acetylen. (Chem.-Ztg. **24**. 37—38. 17/1. Pavia.) WOY.

A. Kiesewalter, *Über die Explosion eines Acetylengasometers.* Vf. hat eine ganz ähnliche Explosion wie GIGLI (s. vorstehendes Ref.) erlebt. Ein Gasometer aus Zinkblech mit eisernen Ringen war mit Acetylen gefüllt gewesen, aus diesem das Gas durch mehrmaliges Füllen mit W. verdrängt worden, bis die austretende Luft nicht mehr nach Acetylen roch. Das W. wurde wieder abgelassen und der Gasometer mit geschlossenen Hähnen bei Seite gestellt. Nach einigen Wochen zeigte er sich nach allen Seiten hin aufgetrieben, beim Öffnen des Abgangshahnes entwich mit großem Druck ein Gas. Der Gasometer blieb nunmehr mit geöffnetem Hahn bis in den Herbst stehen und sollte dann gereinigt werden. Die hiermit betrauten Personen konstatierten, daſs der Behälter noch etwas roch, und die austretende Luft brenne. An den Behälter wurden zwei Schläuche gelegt, von denen der eine mit einem Schnittbrenner versehen wurde, während in den anderen hineingeblasen wurde. Die Flamme brannte mit schöner veilchenblauer Farbe. Als mit Blasen aufgehört wurde, explodierte der Behälter mit auſserordentlicher Heftigkeit und richtete groſsen Materialschaden an.

Der hinzugerufene Vf. konstatierte, daſs der Behälter an allen Nietstellen auseinander gesprungen war. Die innere Fläche des Bleches war mit einer grauschwarzen Schicht überzogen, welche beim Reiben stark nach Acetylen roch, unter der Bunsenflamme mit Knistern verbrannte, bei Erwärmung der Auſsenseite des Bleches gasförmig wurde. Vf. hält diesen Körper für einen KW-stoff, der sich aus dem Acetylen abgeschieden hat und explosiv ist oder explosive Gase entwickeln kann. Er glaubt auch die von GIGLI beschriebene Explosion auf die gleiche Ursache zurückführen zu können, während an dieser das Kupfer unbeteiligt gewesen ist. (Chem.-Ztg. **24**. 264—65. 28/3. Limburg a. L.) WOY.

A. Cajola u. **A. Cappellini**, *Verseifung in organischen Lösungsmitteln.* (Vgl. GENNARI, Z. physik. Ch. **19**. 436; C. **96**. I. 986.) Vff. haben die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat a. in verschiedenen Lösungsmitteln (n-Propylalkohol, Isobutylalkohol und Isoamylalkohol) durch KOH, resp. NaOH, und b. in methylalkoholischer Lsg. durch verschiedene Basen, wie NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, NH_3 und Tetramethylammoniumhydroxyd bei einer Temperatur von 25° studiert. Vff. fanden 1., daſs die Verseifung am geringsten in n-Propylalkohol, am stärksten in Isoamylalkohol, eine Bestätigung der Resultate von GENNARI, 2., daſs NaOH anscheinend energischer wirkt, als KOH, u. daſs 3. im Gegensatz zur elektrolytischen Dissociationstheorie in methylalkoh. Lsg. NaOH die geringste, Baryt und Strontian die stärkste Wirkung zeigen. Wenn auch eine Erklärung für diese Thatsachen bisher fehlt, so geht doch aus ihnen hervor, daſs man bei der Beurteilung der Energie von SS. oder Basen viel Wert auf die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution des Lösungsmittels und der der gel. Substanz legen muſs. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 233—40. 31/3. [Okt. 1899.] Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Daniel Strömholm, *Über einige Sulfin- und Thetinverbindungen.* Die Arbeit des Vf.'s bezweckte hauptsächlich nachzuweisen, ob sich in Analogie zu den C-Verbb. auch solche Derivate des vierwertigen Schwefels darstellen lieſsen, welche in raumisomeren Formen auftreten. Die Existenz von Stereoisomeren erscheint nicht ausgeschlossen, wenn man, wie es wohl allgemein geschieht, die Sulfinverbb. vom vierwertigen S ableitet, und ihnen, da die Radikale nicht als in einer Ebene liegend gedacht werden dürfen, eine der für die C-Verbb. gebräuchlichen, mehr oder weniger ähnliche Tetraëderformel beilegt. Nimmt man die Valenzformel $R_3 : S \cdot Ac$ als richtig an und setzt voraus, daſs Umlagerungen und Inaktivierungen bei den Sulfinen nicht schon freiwillig eintreten, so sollte eine Verb. I. sich in optische Antipoden spalten lassen, Verbb. wie II. u. III. sollten ähnliche Isomerieverhältnisse zeigen wie Weinsäure, und Verbb. IV. und V. sollten in cis-trans-Formen existieren.

I. $\genfrac{}{}{0pt}{}{R_I}{R_{II}}{>}S{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{R_{III}}{Ac}$ II. $R_I\cdot S\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Ac}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-(CR_2)_x\cdot S\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Ac}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-R_I}{\diagdown R_{II}}}}{\diagdown R_{II}}}$ III. $R_I\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup R_{II}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-(CR_2)_x\cdot S\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Ac}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-R_{II}}{\diagdown R_I}}}{\diagdown R_{III}}}$

IV. $\genfrac{}{}{0pt}{}{Ac}{R_I}{>}S{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{(CR_2)_x}{(CR_2)_x}{>}S{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{Ac}{R_I}$ V. $\genfrac{}{}{0pt}{}{R_I}{R_{II}}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{(CR_2)_x}{(CR_2)_x}{>}S{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{Ac}{R_I}$.

Wenn die Verss., Isomere nachzuweisen, auch kein positives Ergebnis gehabt haben, so sind ihrer doch noch zu wenige, um die Frage nach der Existenz isomerer S-Verbb. zu entscheiden.

Die Zahl der darstellbaren Sulfinverbb. ist im Vergleich zu den wesentlich beständigeren Ammoniumverbb. sehr beschränkt. Bezüglich ihres Verhaltens ist zu erwähnen, daſs man, um Umlagerungen zu vermeiden, das Gemisch des Sulfids und Halogenalkyls bei gewöhnlicher Temperatur (bei Ggw. von Benzylgruppen tritt auch dabei schon Umlagerung ein) stehen lassen muſs; einigermaſsen schnell addieren sich Jodmethyl und Bromessigsäure, dagegen reagieren Chloracetal, Vinylbromid, Glykolchlorhydrin, Phenacylbromid nicht einmal bei 100° mit Methylsulfid. Sulfide mit an S doppelt gebundenem C-Atom, ferner solche mit aromatischem Radikal u. auch Vinyläthylsulfid reagieren nicht mit Jodmethyl. Die Sulfide $\begin{array}{l}CH_2-S\\ \vert \\ CH_2-S\end{array}{>}CHR$ addieren nur ein Mol. CH_3J, die Additionsprodd. verhalten sich aber abweichend von den Sulfinjodiden. Über $HgCl_2$-Doppelsalze einiger im Folgenden beschriebener Verbb. sind schon Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2283; C. **98**. II. 970 Angaben gemacht worden.

Trimethylsulfinverbindungen. *Trimethylsulfinjodid* verflüchtigt sich einige Grade über 200°, ohne vorher zu schmelzen. Pikrat F. 193°. Das Bitartrat, auſserordentlich zerflieſsliche Blättchen, giebt beim Kochen mit Antimonoxyd weiſse Krystalle (aus A.) des *Brechweinsteins* des *Trimethylsulfins*, $(SbO)CO_2\cdot C_2H_4O_2\cdot CO_2\cdot S(CH_3)_3 + {}^1/_2H_2O$. — $(CH_3)_3SCl + SnCl_2$, voluminöse Krystallmasse, zers. sich über 216°. — $(CH_3)_3SCl + PbCl_2$, feine, hoch schm., wl. Nadeln.

Methyläthylisopropylsulfinverbb., $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)S\cdot Ac$. *Äthylisopropylsulfid*, aus Äthylmerkaptannatrium und Isopropyljodid bei 100°, wasserhelle Fl., Kp. 103—104° (unkorr.) liefert mit CH_3J *Methyläthylisopropylsulfinjodid* als sehr zerflieſsliche Krystallmasse. — $2C_6H_{15}SJ + CdJ_2$, voluminöse Krystallmasse (aus w. A.), F. 166° (Zers.) — Verss., das *Sulfinchlorid* durch Penicillium glaucum, resp. Weinsäure zu spalten, verliefen resultatlos. Chloroplatinat, $[(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)S]_2PtCl_6$, rotgelbe, rhombische (?) Krystalle, F. etwa 171°, resp. 175—176°, wenn in ein vorher auf 160° erhitztes Bad gebracht. Zers. sich bei längerem Erhitzen auf 140° im Sinne der Gleichung:

$$[(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)S]_2PtCl_6 = 2C_3H_7Cl + [(CH_3)(C_2H_5)S]_2PtCl_4.$$

Chloraurat, haarfeine lange Krystalle. Chlorostannat, F. 190° (Zers.).

Methyläthylnormalpropylsulfinverbb. *Äthyl-n-propylsulfid* aus C_2H_5SNa u. C_3H_7J bei 100°, Kp. 115—117° (unkorr.), giebt mit CH_3J ein unkrystallisierbares Jodid. Chloroplatinat, $(C_6H_{15}S)_2PtCl_6$, licht rotgelbe, monosymm. Krystalle, zers. sich im Luftbade bei 140°. Chlorostannat, $(C_6H_{15}S)_2SnCl_6$, glasglänzende Krystalle, F. 220°.

Methyläthylisobutylsulfinverbb., $(CH_3)(C_2H_5)(C_4H_9)S\cdot Ac$. *Äthylisobutylsulfid*, aus C_2H_5SNa u. C_4H_9Br bei 105°, Kp. 129—132° (unkorr.), liefert mit CH_3J ein öliges Jodid. Chloroplatinat, $(C_7H_{17}S)_2PtCl_6$, rotbraune, monosymm. Krystalle; W. von 17° löst 1,97%, während die gleiche Verb. des *Methyläthylnormalbutylsulfins* bei 16° zu 3,36% l. ist.

Methyläthylsekundärbutylsulfinverbb. *Äthylsekundärbutylsulfid*, aus C_4H_9SK und C_2H_5Br in alkoh. Lsg., vereinigte sich langsam mit CH_3J. Chloroplatinat, reguläre Oktaëder, schm. unter Entw. süſslichen Geruchs.

Methyläthylhexylsulfinverbb., $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_{13})S \cdot Ac$. *Äthylhexylsulfid*, aus Äthylmerkaptannatrium und Hexyljodid bei 185°, resp. Hexylmerkaptankalium und Äthylbromid in alkoh. Lsg., Kp. 170—176°. — Chloroplatinat, gelbrote Prismen, F. 124°, zers. sich beim Aufbewahren unter Entw. von Hexylchlorid (?).

Beschrieben sind ferner die Chloroplatinate des *Methyläthylamylsulfins*, des *Methyläthylsekundäroktyl-*, *Methyldinormalpropyl-* u. *-diisopropyl-*, des *Methylnormalpropylisobutyl-*, *Methylisopropylisobutyl-*, *Methyldiamyl-*, des *Methyläthyl-* und *Methylisopropylbenzylsulfins*, auch ist für sie das Lösungsverhältnis in W. angegeben.

Oxydiäthylendisulfidmethylsulfinverbb., $O : S(CH_2 \cdot CH_2)_2S(CH_3)Ac$. *Bromid* aus Diäthylendisulfidmethylsulfinbromid u. 2 Atomen Br in wss. Lsg.; weiße Krystalle, F. 181—184° (Zers.). Chloroplatinat $(C_5H_{11}S_2O)_2PtCl_6$. — *Diäthylendisulfidmethylsulfinchlorid* liefert, in wss. Lsg. chloriert, eine Monochlorverb., $C_5H_{10}S_2OCl_2$, zers. bei 140°, u. ein Dichlorderivat, $C_5H_9S_2OCl_3$, weiße, wl. Krystalle, zers. bei etwa 167°. Chloroplatinat, $(C_5H_9S_2OCl_2)_2PtCl_6$, rotgelber Nd. — Anlagerung von Bromessigsäure an das zweite S-Atom im Diäthylendisulfidmethylsulfinbromid resp. -jodid gelingt ebenso wenig, wie Addition von CH_3J an das Thetinbromid (vergl. dazu Mansfeld, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2659.)

Dimethylacetalylsulfinjodid, $(CH_3)_2[CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]S \cdot J$, entsteht aus Methylthioacetal und Jodmethyl. Chloroplatinat, $(C_8H_{19}O_2S)_2PtCl_6$, gelbe, monosymm. Blätter. *Methyläthylacetalylsulfinchloroplatinat*, gelbrote, monosymm. Krystalle.

Eine Spaltung der *Methyläthylthetinverbb.* mittels Weinsäure oder Schimmelpilzkulturen gelang ebensowenig, wie durch Camphersulfonsäure und Bromcamphersulfonsäure (Pope und Peachey, Proceedings Chem. Soc. **16**. 12; C. **1900**. I. 537).

Äthylisopropylthetinbromid, $(C_2H_5)(C_3H_7)(CH_2 \cdot COOH)S \cdot Br$, zähe Fl., die auf Zusatz von Ä. in weißes Pulver übergeht. Spaltungsverss. mittels Cinchonin waren erfolglos. — *Äthylisobutylthetinbromid*, $(C_2H_5)(C_4H_9)(CH_2 \cdot COOH)S \cdot Br$, lange, dünne Nadeln (aus A. + Ä.), F. 109° (Gasentw.). Chloroplatinat schlecht ausgebildete Krystalle.

Tetrahydro-α-thiophensäuremethylthetinverbb. Tetrahydro-α-thiophensäure liefert mit Jodmethyl eine einheitliche Verb. Das *freie Thetin*, $C_6H_{10}SO_2 + H_2O$, Krystalle (aus A.), ist sehr zerfließlich und schm. bei 105° zu einer trüben Fl. Bromid, $C_6H_{11}SO_2Br$, wasserhelle, rhomboëdrische Krystalle, F. 128°. Chloroaurat, $C_6H_{11}SO_2AuCl_4$, hochgelbe Nädelchen (vierseitige Prismen), zers. sich schnell erhitzt bei 170°. Chloroplatinat, $(C_6H_{11}SO_2)_2PtCl_6$, unsymm. Krystalle, zers. sich bei etwa 190°.

Vinylbromid und Methylsulfid reagieren nicht mit einander; gleiche Mol. Äthylmerkaptannatrium und Vinylbromid in alkoh. Lsg. liefern *Vinyläthylsulfid*, wasserhelle Fl., Kp. 90,5—91,5° (unkorr.), D_{14}. 0,887. Jodmethyl wirkt bei Zimmertemperatur nicht darauf ein, bei 50° bildet sich statt des erwarteten Methyläthylvinylsulfins wahrscheinlich *Dimethyläthylsulfinjodid*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 823—41. 9/4. [16/3.] Upsala. Univ.-Lab.) Helle.

N. Kishner, *Über die Umwandlung von Bromaminen bei Einwirkung von Silberoxyd und Hydroxylamin.* (Schluß von S. 653). Vf. zeigt, daß in Analogie mit den primären aromatischen Hydrazinen bei der Oxydation von primären cyklischen und Fetthydrazinen Kohlenwasserstoffe, und zwar gesättigten Charakters, erhalten werden können. Ein Vorzug der Methode besteht darin, daß eine Isomerisation des Kohlenstoffskeletts ausgeschlossen ist, und daß alle Operationen einfach und rasch auszuführen sind. Der Oxydation wurden 5 Hydrazine unterworfen. — 1. Hexylhydrazin, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NHNH_2) \cdot CH_3$. Das *Hexylamin* wurde durch Reduktion von Methylbutylketoxim gewonnen und hat einen Kp. 117—118°; D_0^{20}. 0,7534. Die Verb. wurde bromiert und das gewaschene Rohprod. mit Ag_2O unter Eisw. zur Rk. gebracht. Durch Kochen mit HCl erhielt man das entsprechende

Hydrazinsalz. Es wurde mit KOH zerlegt und das freie ungereinigte Hydrazin mit Ferricyankalium oxydiert. Das gebildete *Hexan* wurde abdestilliert und mit S. und Eiswasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 12%. Der KW-stoff hat einen Kp. 68,5—69° und eine D_0^0. 0,6775, D_0^{20}. 0,6606.

2. Die Oxydation des Heptylhydrazins, $CH_3\cdot(CH_2)_2\cdot CH(NHNH_2)\cdot(CH_2)_2\cdot CH_3$, unter gleichen Bedingungen mit einer alkalischen Ferricyankaliumlsg. ausgeführt lieferte das *Normalheptan* vom Kp. 98—99°; D_0^0. 0,6984, D_0^{20}. 0,6815. — 3. Die Oxydation des Oktylhydrazins ergab das *Normaloktan* vom Kp. 125°; D_0^0. 0,7188, D_0^{20}.0,7036. — 4. Methylcyklohexylhydrazin 1,3, $C_6H_{10}(CH_3)^1(NHNH_2)^3$, lieferte bei der Oxydation mit alkalischem Ferricyankalium *Methylcyklohexan* vom Kp_{748}. 101—102°; D_0^0. 0,7887, D_0^{20}. 0,7715. Dasselbe stimmt in allen Eigenschaften mit dem von ZELINSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1532; C. **97**. II. 267) durch Reduktion des entsprechenden Bromids dargestellten KW-stoff. Bei Einw. von Br u. $AlBr_3$ auf das Methylcyklohexan erhält man augenscheinlich das Pentabromtoluol vom F. 285,5°. — 5. Oxydation von *l-Menthylhydrazin*; es wurde zuerst in neutraler Lsg. mit Ferricyankalium gearbeitet; hierbei resultierte ein Gemisch von viel *Menthan*, $C_{10}H_{20}$, und wenig *Menthen*, $C_{10}H_{18}$. Oxydierte man jedoch mit alkalischem roten Blutlaugensalz, so erhielt man reines Menthan in einer Ausbeute von 44% der Theorie. — 6. Oxydation von Menthylhydrazin in saurer Lsg. mit Kupfersulfat nach GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1074; C. **92**. I. 744). Hierbei wurde *Menthen* und ein *Menthylchlorid* gewonnen, dessen Konstitutionsformel durch weitere Studien festgestellt werden mufste. Die B. der beiden Prodd. wird durch folgende Gleichungen erklärt:

$$1.\ C_{10}H_{19}N:NOH + HCl = C_{10}H_{19}N:NCl + H_2O = C_{10}H_{19}Cl + N_2 + H_2O;$$
$$2.\ C_{10}H_{19}N:NCl = C_{10}H_{18} + N_2 + HCl.$$

Die Oxydation der genannten Hydrazine zu KW-stoffen in alkalischer Lsg. wird durch folgende Übergänge erklärt:

$$(C_nH_{m-1})N(OH){-}NH_2 \longrightarrow (C_nH_{m-1})N{=}NH \longrightarrow C_nH_m + N_2.$$

Vf. bespricht hierauf die Einw. von Salzen des Hydroxylamins auf Dibromamine. Diese Rk. ist schon früher am l-Menthylamin studiert worden (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **26**. 132; C. **96**. I. 37) und ergab, dafs die Amidogruppe durch Halogen ersetzt wird, und dafs nebenher Menthen entsteht. Als Zwischenprodd. sind Diazoverbb. anzunehmen. Vf. studierte nun die Frage, in welcher Weise die letzteren zerfallen, an vier Fettaminen und einem aromatischen Amin. Er fand, dafs ein Teil des Bromamins unter dem Einflufs von Hydroxylamin zum Amin regeneriert wurde, ein zweiter Teil jedoch Halogenalkyl und ungesättigten KW-stoff lieferte:

$$C_nH_{m-1}NBr_2 + NH_2OH = C_nH_{m-1}N:N(OH) + 2HBr;$$
$$C_nH_{m-1}N:NOH + HBr = C_nH_{m-1}N:NBr + H_2O = C_nH_{m-1}Br + H_2O + N_2;$$
$$C_nH_{m-1}N:NBr = C_nH_{m-2} + N_2 + HBr.$$

Derart wurden untersucht: 1. Äthylamin, welches neben den normalen Reaktionsprodd. noch Äthylenbromid gab, das wahrscheinlich durch Anlagerung von Br_2 an C_2H_4 entstand. — 2. Isoamylamin; Ausbeute an Alkylbromid 15,5%. — 3. Heptylamin, $(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CHNH_2$; um die Möglichkeit der B. von Alkylchlorid zu verhüten, wurde mit bromwasserstoffsaurem Hydroxylamin gearbeitet; Ausbeute an Heptylbromid 22,4%. — 4. Oktylamin, $CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$; Ausbeute an Oktylbromid 20,0%. — 5. Benzylamin, die Darstellung des Dibromamins hat unter besonderen Vorsichtsmafsregeln nach WALLACH (LIEBIG's Ann. **259**. 304; C. **91**. I. 77) zu geschehen. Ausbeute 37,5%.

Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf l-Dibrommenthylamin. Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Dibrommenthylamin in alkalischer Lsg. ent-

steht *Diazomenthan*. Die alkoholische Lsg. desselben, wie sie bei der Rk. gewonnen wird, ist bei Zimmertemperatur sehr beständig. Die Zers. wurde durch Erhitzen u. durch Hinzufügen von S. bewirkt. Hierbei erhielt man *Menthol*, *Menthen* und den *Äthyläther des Menthols* oder eine isomere Verb. (?). Völlig unerwartet ist bei dieser Rk. die B. von *Menthanmenthylhydrazon*, $C_{10}H_{18}{=}N{-}NH{-}C_{10}H_{19}$. Die Entstehung des letzteren erklärt Vf. durch Einw. von Diazomenthan auf Menthan, das durch Zerlegung des Diazomenthans in alkoholischer Lsg. gebildet wird:

$$C_{10}H_{20} + C_{10}H_{19}N:NOH = (C_{10}H_{19}{-}N:N{-}C_{10}H_{19}) + H_2O.$$

Die Azoverb. geht dann durch Isomerisation in das Hydrazon über.

Zum Schlufs weist Vf. noch auf die verschiedenen Synthesen hin, welche mit Hilfe der Bromamine ausgeführt werden können. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31.** 1033—61. 22/3. Moskau. Lab. des Landwirtsch. Inst.) Lutz.

Enrico Rimini, *Über eine Farbenreaktion von Äthylaldehyd.* II. Mitteilung. Unter Hinweis auf eigene frühere Arbeiten (Annali Farmacoterapia e Chim. **1898.** 193. 249; C. **98.** II. 133. 277), die anscheinend Lewin (S. 103) entgangen, bestätigt Vf. die Angaben des letzteren bezüglich des Akroleïns und des Propionaldehyds. Jedoch ganz reiner Paraldehyd giebt die betreffende Farbenrk. nicht, wie schon Simon (C. r. d. l'Acad. des sciences **125.** 1105; C. **98.** I. 238) behauptet, während die Grünfärbung des Zimmtaldehyds, die nur in sehr konz. Lsg. auftritt, kaum in Zusammenhang mit der Blaufärbung der anderen Aldehyde gebracht werden kann. Dagegen ist sehr zu wünschen, charakteristische Unterschiede in den sehr ähnlichen Farbenrkk. von Akroleïn, Acetaldehyd u. Propionaldehyd aufzufinden. (Gaz. chim. ital. **30.** I. 279—81. 31/3. [1/3.] Rom. Öffentl. Gesundheitsamt.) Roth.

Ch. Bouchard und **A. Desgrez**, *Über die Umwandlung des Fettes in Glykogen im Organismus.* Der eine der Vff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127.** 464; C. **98.** II. 1214) hat gezeigt, dafs Menschen innerhalb einer Stunde um 10—40 g an Gewicht zunehmen können, ohne etwas anderes als Luft aufzunehmen. Die Ursache dieser Erscheinung scheint in der unvollständigen Oxydation von Stoffen des Körpers zu liegen, etwa in der Oxydation von Fetten zu Glykogen. Thatsächlich war die Gewichtszunahme namentlich nach reichlicher Fettnahrung bemerkbar. Hierüber sollten Tierversuche nähere Aufklärung bringen. Wenn durch Hunger die Leber möglichst glykogenarm gemacht war, wurde durch Fettfütterung der Glykogengehalt der Leber nicht vermehrt, im Gegenteil, er sank noch weiter ab. Hingegen wird der durch Hunger verringerte Glykogengehalt der Muskeln durch Fettfütterung vermehrt, so dafs die Fette als eine Quelle des Muskelglykogens anzusehen sind. Während das Leberglykogen in Zucker übergeht u. dieser Muskelglykogen bilden kann, wird bei dem Abbau des Muskelglykogens Milchsäure gebildet, aus der kein Leberglykogen entstehen kann. Deshalb wird das Muskelglykogen durch eine gemischte Nahrung in höherem Grade vermehrt, als bei ausschliefslicher Fettnahrung, weil im ersteren Falle aus der Nahrung neben Muskelglykogen auch Leberglykogen gebildet wird, das ebenfalls in Muskelglykogen übergehen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130.** 816—22. [26/8.*].) Siegfried.

Julius Schmidt, *Über die elektrolytische Oxydation von Ketoximen — eine neue Bildungsweise aliphatischer Nitrosoverbindungen.* Nitrosoalphyle sind bisher nur in geringer Zahl bekannt: V. Meyer (Liebig's Ann. **175.** 120) erhielt die Pseudonitrole, $NO_2 \cdot CRR' \cdot NO$, aus sekundären Nitroparaffinen und N_2O_3, doch sind diese Verbb. leichter nach Scholl (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21.** 508; C. **88.** 403) durch Einw. von Stickstoffperoxyd auf Ketoxime darstellbar; allgemeinere Methoden zur Gewinnung aliphatischer Nitrosoverbb. sind erst von Piloty (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 1559. **31.** 218. 452. 1878; C. **96.** II. 241. **98.** I. 609. 831. II. 474), sowie von Piloty und

RUFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 221; C. **98**. I. 609) ausgearbeitet worden. — Der Vf. hoffte, derartige Verbb. aus Ketoximen nach dem Schema:

(R)(R')C : N·OH ⟶ (R)(R')C(NO)·(ON)C(R)(R')

darstellen zu können. Die Einw. von Jod auf die Na-Salze der Ketoxime, die sich analog. der B. von Diacetbernsteinsäureester aus Natracetessigester vollziehen sollte, lieferte jedoch nur Additionsprodd.; bessere Resultate gab die elektrolytische Oxydation. — Unterwirft man *Acetoxim*, $(CH_3)_2C : N \cdot OH$, in 2%iger Schwefelsäure der Einw. eines Stromes von 0,5—0,8 Ampère bei einer Badspannung von 3,5—4 Volt und sorgt dafür, daſs die Temperatur des Anodenraumes nicht über +10° steigt, so färbt sich die Fl. sofort nach Stromschluſs blau. Nach dem Verlauf von 24 Stdn. war die Anode mit weiſsen Krystallen bedeckt, während sich am Boden blaue Öltropfen angesammelt hatten. Die feste Verbindung erwies sich als *Propylpseudonitrol*, $(CH_3)_2C(NO_2) \cdot NO$ (V. MEYER, l. c.); die Entstehung dieses Körpers ist darauf zurückzuführen, daſs der Strom das Acetoxim zum Teil unter B. von Stickstoffperoxyd zers., welches dann auf das Oxim partiell im Sinne der SCHOLL'schen Rk. einwirkt. Das Propylpseudonitrol bildet glänzende Krystalle, die bei 76—77° zu einer intensiv blauen Fl. schm., die LIEBERMANN'sche Rk. zeigt es sehr schön; nach den Resultaten der Molekulargewichtsbestimmung ist es im festen farblosen Zustand bimolekular, in der flüssigen blauen Form dagegen monomolekular. (Das gleiche Verhalten zeigten auch die PILOTY'schen Nitrosoverbb.) — Das blaue Öl l. sich mit gelber Farbe in Normalalkali; aus der filtrierten Lsg. wurde es unter Kühlung durch 5%ige Schwefelsäure wieder abgeschieden und dann in äther. Lsg. mit $CaCl_2$ scharf getrocknet. Nach dem Verjagen des Ä. hinterblieb ein blaues Öl, dessen Dämpfe die Schleimhäute stark angriffen, die Augen zu Thränen reizten und Kopfschmerzen erzeugten. Die äuſserst flüchtige Verb. war nur selten länger als 24 Stunden unzers. haltbar; die mit Phenol und konz. Schwefelsäure erhaltene und mit Alkali übersättigte Lsg. erschien im auffallenden Licht blau, im durchfallenden rotviolett; die Analyse gab auf die Zus. $C_6H_6O_4N_2$ stimmende Werte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 871—77. 9/4. [20/3.] Chem.-technolog. Lab. d. Techn. Hochsch. Stuttgart.) STELZNER.

W. Sernow, *Über Jodierungsversuche an Fettsäuren*. Während in der aromatischen Reihe die Jodierungsmethoden gut ausgearbeitet sind, erhält man in der Fettreihe Jodverbb. meist auf indirektem Wege. Vf. sucht deshalb die Jodierungsmethoden der aromatischen Reihe zum Teil auf Körper der letzteren Reihe anzuwenden. Die Methode von KEKULÉ (LIEBIG's Ann. **137**. 162), deren sich SCHÜTZENBERGER zur Darst. der Jodessigsäure bediente, führt bei der Isobuttersäure nicht zum Ziel. Läſst man hingegen Jod auf ein Gemisch von 1 Mol. Isobutyrylchlorid und $^1/_2$ Mol. S_2Cl_2 einwirken, so erhält man, obgleich in geringer Menge, *Jod-1-isobuttersäure*, $(CH_3)_2 : CJ \cdot COOH$; groſse Nadeln vom F. 73°; sie sind in A., Ä., Aceton ll., l. in Bzn. und W. Die Verb. wird am besten aus einem Gemisch von PAe. und Aceton behufs Reinigung umkrystallisiert. Die Rk. geht nach der Gleichung:

$$2(CH_3)_2CHCOCl + 2J + S_2Cl_2 = 2(CH_3)_2CJCOCl + 2HCl + S_2$$

nicht vollständig zu Ende, da bei stärkerem Erwärmen die ganze M. verharzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 1029—33.) LUTZ.

Emilio Gabutti, *Einwirkung von Chloral auf die Chloressigsäuren*. Mono-, Di- u. Trichloressigsäuren reagieren mit Chloral ganz analog wie Essigsäureanhydrid und Essigsäure. So liefert Monochloressigsäure beim Erhitzen ihres Gemisches mit wasserfreiem Chloral am Rückfluſskühler ein farbloses *Öl*, unl. in W., ll. in Ä., der Zus. $CCl_3CH(O \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$, Dichloressigsäure giebt unter gleichen Bedingungen in etwas geringerer Ausbeute das *Dichloracetat des Chlorals*, $CCl_3CH(O \cdot CO \cdot CHCl_2)_2$,

Öl, Kp. 230°, unl. in W., l. in A., Trichloressigsäure das *Trichloracetat des Chlorals*, $CCl_3CH(O \cdot CO \cdot CCl_3)_2$, farbloses Öl, Kp. 240—242°, l. in Ä. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 253—57. 31/3. [31/1.] Siena. Allgem. chem. Univ.-Lab.) Roth.

Einar Biilmann und **Alfred Wöhlk**, *Über die Darstellungsmethoden der Akrylsäure.* Vff. haben von den zahlreichen Bildungs- und Darstellungsmethoden der *Akrylsäure* folgende geprüft: 1. Oxydation von Akroleïn mit Ag_2O. — 2. Überführung von Akroleïn in β-Chlorpropionaldehyd, Oxydation zu β-Chlorpropionsäure und Abspaltung von HCl durch Alkalien. — 3. Darst. von β-Jodpropionsäure aus Glycerinsäure und Umwandlung in Akrylsäure durch Alkalien. — 4. Umwandlung von Allylalkohol in Dibrompropylalkohol, Oxydation zu Dibrompropionsäure, Abspaltung von Brom zu Akrylsäure. Alle Methoden gehen vom *Glycerin* aus. Synthesen sind noch nicht gelungen (s. die beiden folgenden Referate). (J. pr. Chem. [2] **61**. 199. 17/3.) Rassow.

Einar Biilmann, *Über die Darstellung der Akrylsäure aus Allylalkohol. Allylalkohol* läßt sich nicht direkt zu *Akrylsäure* oxydieren (vgl. Rinne und Tollens, Liebig's Ann. **159**. 110; Claus, Liebig's Ann. Suppl. II. 117); Vf. erhielt auch mit HgO und $Ba(OH)_2$ von SS. mit löslichem Ba-Salz nur *Ameisensäure*. Vf. hat dann das Verf. von Münder und Tollens (Liebig's Ann. **167**. 224) nachgearbeitet.

1. *α,β-Dibrompropylalkohol* erhält man am besten aus Allylalkohol durch Behandlung zuerst mit bromhaltiger Luft, dann mit fl. Brom und sofortiger Dest. des Prod. im Vakuum bei 18—25 mm. Kp_{18-25}. ca. 119°; Ausbeute 70% der Theorie. Bei der Methode von Michael und Norton (Amer. Chem. J. **2**. 18) braucht man sehr viel CS_2, bei der von Mauthner und Suida (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **83**. 273) Eg., aus dem sich der Dibrompropylalkohol nicht gut durch W. abscheiden läßt, bei der Bromierung in Ggw. von W. (Markownikoff, Z. f. Chemie **1864**. 68) entsteht nebenher viel Monobrompropylenglykol, da Br_2 durch W. zu HBr und BrOH hydrolisiert wird (vgl. Jakowkin, Z. physik. Ch. **29**. 613; C. **99**. II. 745), wie besondere Verss. des Vf.'s wahrscheinlich machen. — 2. *α,β-Dibrompropionsäure* entsteht aus dem Alkohol (50 g) durch ein Gemisch von konzentrierter (70 g) und rauchender (30 g) HNO_3 bei vorsichtigem Erwärmen bis zum Beginn der Rk., dann Kühlen, besonders bei größeren Mengen, und weiterem Erhitzen auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentw. Die in einer Schale auf Eis erstarrende S. wird mit HNO_3 gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Ausbeute 85,5% der Theorie. Die Rohsäure ist rein genug zur Darst. der Akrylsäure. Mit Chromsäuremischung als Oxydationsmittel erhielt Vf. ein Öl, mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure wenig Dibrompropionsäure. — 3. *Akrylsäure* wird aus Dibrompropionsäure durch die verschiedensten Reduktionsmittel gewonnen (KJ, Zn und H_2SO_4). Vf. hat gefunden, daß die Schwefelsäure unnötig ist. 50 g Dibrompropionsäure und 100 g W. werden mit 20—25 g Zinkstreifen versetzt und nach Verlauf der stürmischen Rk. 4—6 Stunden gekocht, die Akrylsäure mit H_2SO_4 frei gemacht und die Fl. auf 250 ccm aufgefüllt und unter Erhaltung dieses Volums destilliert. Ausbeute 91% der Theorie. Die Darst. der wasserfreien S. durch Dest. des Ca-Salzes mit Phosphorsäure und Entwässern des Destillats mit Borsäure gelingt nicht. Unter Verlusten erhält man sie aus dem Salz durch Zers. mit der berechneten Menge Salzsäure, Abscheiden mit $CaCl_2$, Aufnehmen in Ä. und Dest. Von den Salzen sind das Mangano- und Cuprisalz, $2Cu(C_2H_3CO_2)_2 + H_2O$, ll. Das Merkurisalz, $HgO + Hg(C_2H_3CO_2)_2$, ist ein weißes, in W. fast unl. Pulver, in Akrylsäure, Mineralsäuren, NH_3 und Natron l. Merkuroakrylat, sehr zersetzliche rhomboidale mikr. Tafeln; in W. fast unl. Die Verss. über wasserfreie Akrylsäure werden fortgesetzt. (J. pr. Chem. [2] **61**. 215—24. 17/3. [Novbr. 1899.] Kopenhagen. Lab. der polytechnischen Lehranstalt.) Rassow.

Alfred Wöhlk, *Akrylsäure aus Glycerin.* Die Darst. des *Akroleïns* erfolgte im

allgemeinen nach der „Anleitung zur Darst. organischer Präparate“ von E. FISCHER; 600 g nicht krystallisiertes *Glycerin* läfst man mit 1200 g grobgestofsenem $KHSO_4$ 5—6 Tage stehen und dest. es aus einer Kupferretorte bei nicht zu starker Hitze in den App. Fig. 46. Auf den Boden des Literfraktionskolbens führt ein Glasrohr, das mit dem Vorstofs durch Kautschukschlauch verbunden ist; der Stopfen auf dem seitlichen Rohr pafst auf das Kühlrohr, das beim Abdestillieren des Akroleïns verwendet wird, der des Ableitungsrohres auf den Hals des Fraktionskolbens und dient zum Abschlufs des App. nach der Dest.; Dauer der Dest. 3 bis $3^1/_2$ Stunden; Kühlung der Vorlage mit Eiskochsalzgemisch. Das Destillat wird mit 65—68 g

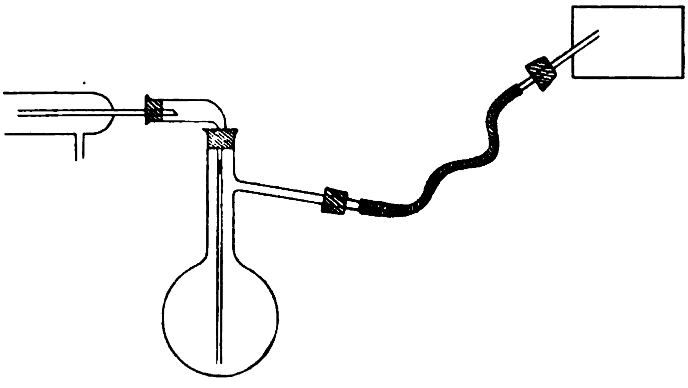


Fig. 46.

PbO vermischt u. aus dem Wasserbad unter Verwendung eines ALLIHN'schen Kühlrohrs auf trocknes nicht basisches Chlorcalcium (15—20 g) dest. Nach einigem Stehen bekommt man bei erneuter Dest. 83—92 g *Akroleïn* vom Kp. 52—52,5°. Ist in reinem Zustand bei Abschlufs von Luft und Licht nicht sehr zur Polymerisierung geneigt.

I. Akrylsäure aus Akroleïn. B. durch die theoretische Menge Silberoxyd in wss. Lsg. bei Abschlufs des Lichtes in einigen Tagen; Zers. des Ag-Salzes mit Na_2CO_3 (das reduzierte Silber ist z. T. in löslichem Zustand), Eindampfen und Dest. des rückständigen Na-Salzes mit verd. H_2SO_4. In dem wss. Destillat fand sich 15,3 % der Theorie an *Akrylsäure*. Bei Verwendung von weniger Ag_2O bleibt viel Akroleïn unverändert. Die S. wurde durch das Pb- und Na-Salz identifiziert, die beide beim Eindampfen leicht Akrylsäure verlieren.

II. Die Addition von HCl zu *Akroleïn* (GEUTHER und CARTMELL, LIEBIG's Ann. **112**. 3) erfolgt im Kältegemisch in etwa $2^1/_2$ Stunden sehr glatt; Ausbeute 89 % der Theorie an *β-Chlorpropionaldehyd*, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CHO$. Die Oxydation dieses Aldehydes zu *β-Chlorpropionsäure* (KRESTOWNIKOFF, Jahresber. **1880**. 696) mit HNO_3 (D. 1,47) verläuft sehr heftig; man mufs die S. in kleinen Portionen zugeben und nicht umschütteln. Zur Entfernung von Stickoxyden mufs mit W. eingedampft werden, wobei Verlust an S. durch B. von *Hydrakrylsäure* stattfindet. Talgartige M. kleiner weifser Krystalle. F. 30—31°. Durch Spaltung mit Kali und Dest. mit H_2SO_4 erhält man ca. 55 % der Theorie an Akrylsäure (auf angewandtes Akroleïn berechnet 24,4 %; vgl. dagegen MOUREU, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **9**. 386) aber in stark verd. wss. Lsg.

III. Akrylsäure aus Glycerinsäure (vgl. BEILSTEIN, LIEBIG's Ann. **122**. 372; WISLICENUS, LIEBIG's Ann. **166**. 2). Bei der Darst. der Glycerinsäure aus Glycerin durch HNO_3, D. 1,26, mufs zur Vermeidung zu grofser Heftigkeit der Rk. gekühlt werden. Die Reinigung dieser S. durch das Pb-Salz ist so mühsam, dafs sie sich zur Darst. gröfserer Mengen nicht eignet. Die aus der rohen S. nach V.

MEYER gewonnene *β-Jodpropionsäure* wird durch etwas gelben Phosphor von Jod befreit. Beim Umkrystallisieren aus W. geht aber viel S. verloren; sie wird daher nur unter W. umgeschmolzen. F. 81—82°; rein 83°. Die Umwandlung in Akrylsäure erfolgt durch Dest. mit PbO oder praktischer mit Na_2CO_3. Die S. ist hochprozentig. Ausbeute 70—80% der Theorie. — Darst. der wasserfreien Akrylsäure durch Dest. des mit Sand gemischten Bleisalzes in einem Verbrennungsrohr mit erhitztem H_2S unter direktem Erwärmen des Rohres mit der Bunsenflamme. Redestillation über Bleiakrylat. Verfilzte Krystalle. F. + 6°.

Akroleïn wird durch Ammonpersulfat polymerisiert, durch H_2O_2 entsteht ameisensaures Blei, und beim Überleiten der mit Sauerstoff gemischten Dämpfe über erhitzte Kupferspiralen erfolgt keine Rk., auch keine Polymerisierung. (J. pr. Chem. [2] **61**. 200—14. 17/3.) RASSOW.

A. Minozzi, *Synthesen neuer Glutar- u. Trimethylenderivate*. (Vgl. GUARESCHI und GRANDE, Atti R. Accad. Torino **34**; C. **99**. II. 439.) *β-β-Methylpropyl-α-α-dicyanglutarimid*, $C_{11}H_{13}N_3O_2$, entsteht bei der Einw. von 10 g Methylpropylketon auf 25,8 g Cyanessigester und 5,1 g 13%ig. alkoh. NH_3 in Form seines Ammoniumsalzes, aus dem die freie Base durch HCl, D. 1,06, gewonnen wird. Aus sd. W. farblose Krystalle, F. 201—202°, l. in A., Ä. u. konz. Essigsäure. Giebt mit KNO_2 und H_2SO_4 die charakteristische Gelbfärbung. Ammoniumsalz, $C_{11}H_{12}(NH_4)N_3O_2$, weifse, krystallinische M., ll. in W., F. 192—193° unter Zers. Verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak. Seine wss. Lsg. liefert unter Blausäureentw. neben *Propan* das Ammoniumsalz von *Methyldicyanglutarimid*, F. über 310°. Silbersalz, $C_{11}H_{12}N_3O_2Ag$, weifser, flockiger Nd., l. in HNO_3 u. in NH_3. — *Bromderivat*, $C_{11}H_{11}Br_2N_3O_2$, weifse Verb., fast unl. in k., l. in sd. W., A. u. 50%ig. Essigsäure, F. 170—173° unter Zers.; verliert leicht sein Brom und liefert beim Erhitzen mit 50%ig. Essigsäure das *3-3-Methylpropyl-1,2-dicyantrimethylendicarbonimid*, $C_{11}H_{11}N_3O_2$, aus Essigsäure kleine Krystalle, F. 175—183°, fast unl. in k., l. in w. W. Die Lsg. des Ammoniumsalzes entwickelt kein Gas; sie giebt mit Quecksilberchlorid u. Bleiacetat weifse, flockige Ndd., unl. in sd. W. Silbersalz, $C_{11}H_{10}N_3O_2Ag$, weifser, flockiger, unbeständiger Nd. Bei der Dest. mit NaOH liefert es entsprechend der Gleichung:

$$C_{11}H_{11}N_3O_2 + 2NaOH = C_{11}H_{10}N_2O_4Na_2 + NH_3$$

die *1,1-Methylpropyl-2,3-dicyantrimethylensäure*, $C_{11}H_{12}N_2O_4$, krystallinische Masse, F. 116—119°, zl. in Solvenzien, die ein leicht sich zers. Silbersalz, $C_{11}H_{10}N_2O_4Ag_2$, weifse M., bildet. — *β-β-Methylisopropyl-α-α-dicyanglutarimid*, $C_{11}H_{13}N_3O_2$, aus A. farblose Platten, F. 232—234°, entsteht aus Cyanessigester u. Methylisopropylketon bei Anwendung von wss. NH_3 — alkoh. NH_3 lieferte nur *Cyanacetamid*, $C_3H_4N_2O$. Bei der Behandlung mit verd. wss. NH_3 liefert das Glutarimid unter Gasentw. eine krystallinische Substanz, glänzende Nadeln, F. über 320°, die sich als das Ammoniumsalz des Methyldicyanglutakonimids, $C_8H_8N_4O_2$, erwiesen. Silbersalz des Methylisopropyldicyanglutarimids, $C_{11}H_{12}N_3O_2Ag$, weifser, flockiger Nd., l. in W., leicht sich zers. *Bromderivat*, $C_{11}H_{11}Br_2N_3O_2$, aus W. kleine, weifse Nadeln, F. 163—165° unter Zers., ll. in A., Ä. und Essigsäure. *3,3-Methylisopropyl-1,2-dicyantrimethylendicarbonsäureimid*, $C_{11}H_{11}N_3O_2$, farblose Prismen, F. gegen 240° unter Zers., wl. in W. Entwickelt mit NH_3 kein Gas. Silbersalz, $C_{11}H_{10}N_3O_2Ag$, weifser, flockiger Nd., l. in W., leicht zersetzlich. (Gaz. chim. ital. **30**. 265—78. 31/3.) ROTH.

G. Baudran, *Untersuchung über die Brechweinsteine*. Zum Ausgangsmaterial diente dem Vf. das durch Einw. von reiner Weinsäure auf neutrales Kaliumtartrat dargestellte saure *Kaliumtartrat (künstlicher Weinstein)*, welches von dem natürlichen Weinstein verschieden ist: $[\alpha]_D = +13°20'$, l. in 22 Tln. sd. W., l. in 270 Tln. k. W. Läfst man auf dieses Salz ein Metalloxyd einwirken, so erhält man Verbb. von

der Zus. und den Eigenschaften der Brechweinsteine. Die eingehendere Unters. dieser Verbb. scheint die Ansicht von JUNGFLEISCH (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **40**. 98) über die Konstitution der Brechweinsteine zu bestätigen. Auch durch doppelte Umsetzung kann man zu den Brechweinsteinen gelangen, indem man entweder von der Weinsäure oder dem künstlichen Weinstein ausgeht. Die Brechweinsteine sind um so beständiger, je weniger beständig das Oxydhydrat ist, aus welchem sie dargestellt werden. Vf. teilt die verschiedenen Brechweinsteine in drei Gruppen ein:

Erste Gruppe: Wirkliche Brechweinsteine. *Der Antimonbrechweinstein.* Bei der Einw. von natürlichem Kaliumditartrat auf Antimonoxyd, welches in der Kälte dargestellt worden ist, wird ein krystallinisches Prod. von der Zus. 53,74 Tln. K-Ditartrat, 36,62 Tln. Antimonoxyd u. 9,54 Tln. H_2O erhalten, $[\alpha]_D = +131^\circ 20'$ bis $+140^\circ$. Künstlicher Weinstein bindet fast dieselbe Menge Antimonoxyd unter Bildung eines Antimonweinsteins, $[\alpha]_D = +129^\circ$, l. in 25 Teilen kaltem W. — In der Kälte dargestelltes Antimonoxyd giebt mit natürlichem K-Ditartrat einen Brechweinstein $[\alpha]_D = +134^\circ 10'$ und mit Weinsäure in der Kälte das von BERZELIUS dargestellte neutrale Salz $CO_2H\cdot CHO(SbO)\cdot CHO(SbO)\cdot CO_2H$, welches sich mit neutralem Kaliumtartrat zu dem Brechweinstein nach der Gleichung:

$$C_4H_4(SbO)_2O_6 + C_4H_4K_2O_6 = 2C_4H_4(SbO)KO_6$$

verbindet. Letzterer zeigt das Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +136^\circ$. Als typisch für Antimonbrechweinstein, $C_4H_4(SbO)KO_6$, bezeichnet Vf. die folgenden Eigenschaften: $[\alpha]_D = +136^\circ 4'$, l. in 3 Tln. sd. W., l. in 25 Tln. W. von 15°.

Tartrantimonige Säuren. 1. *Tartrodiantimonige Säure*, $C_4H_4(SbO)_2O_6$, $[\alpha]_D = +150^\circ$, l. in 270 Tln. W., giebt bei Einw. von neutralem Kaliumtartrat den typischen Antimonbrechweinstein; 2. *Tartromonoantimonige Säure*, $C_4H_5(SbO)O_6 + H_2O$, $[\alpha]_D = +130^\circ 10'$, l. in 3 Tln. W. Bei der Analyse dieser Verbb. mufs bei der Best. des Sb das Calcinierungsprod. erst mehrmals mit HNO_3 und HCl behandelt und dann das Sb durch H_2S gefällt werden. K-Ditartrat und Weinsäure wurden volumetrisch bestimmt.

Arsenbrechweinstein. Der aus natürlichem Weinstein und arseniger S. dargestellte Arsenbrechweinstein, $CO_2H\cdot CHOH\cdot CHO(AsO)\cdot CO_2K + \frac{1}{2}H_2O$, ist l. in 8 Tln. W., hat $[\alpha]_D = +26^\circ 40'$ bis $+21^\circ 13'$. Aus künstlichem Weinstein wird dieselbe Verb. wie bei der Neutralisation von *tartroarseniger Säure, Arsenweinsäure*, $CO_2H\cdot CHOH\cdot CHO(AsO)\cdot CO_2H + H_2O$, erhalten. Letztere entsteht, wenn $\frac{1}{2}$ Mol. arsenige S. und 1 Mol. Weinsäure eingedampft werden, krystallisiert in Prismen, l. in 3 Tln. W., $[\alpha]_D = +30^\circ 20'$. Bei der Neutralisation entsteht der Brechweinstein $C_4H_4(AsO)KO_6$, l. in 25 Tln. W., $[\alpha]_D = +22^\circ 30'$. — *Wismutbrechweinstein.* Zur Darst. desselben mufs das Wismutoxyd frisch dargestellt werden. Vf. beschreibt die in analoger Weise wie oben erfolgende Darst. der Verbb.: 1. $Bi(C_4H_4KO_6)_2 + 3H_2O$, l. in 13 Tln. k. W., wird durch W. zers., ist mit dem von SCHWARZENBERG (LIEBIG's Ann. **61**. 244) dargestellten Salz $C_4H_4O_6(BiO)K + C_4H_4O_6(BiO)_2$ identisch. — 2. *Wismutweinsäure*, $C_4H_5(BiO)O_6 + H_2O$, prismatische Nadeln, l. in 228 Tln. W., $[\alpha]_D = +93^\circ 40'$. — 3. *Wismutbrechweinstein*, $C_4H_4(BiO)KO_6 + \frac{1}{2}H_2O$, l. in 80 Tln. k. W., in sd. W. weniger l., $[\alpha]_D = +47^\circ 35'$. — *Manganbrechweinstein*, $CO_2H\cdot CHOH\cdot CHO(MnO)\cdot CO_2K + \frac{1}{2}H_2O$, wird in der Weise dargestellt, dafs eine Lsg. von Manganchlorid mit KOH oder NH_3 gefällt, das feuchte Oxyd an der Luft bis zur Peroxydation liegen gelassen und das Superoxyd mit neutralem Kaliumtartrat und Weinsäure versetzt wird, rosenrote Krystalle, $[\alpha]_D = +23^\circ 20'$.

Zweite Gruppe. Die Brechweinsteine dieser Gruppe leiten sich von der Formel $R'''(OH)_3$ ab. *Borbrechweinstein*, $B(C_4H_4KO_6)_2 + \frac{1}{2}H_2O$, aus Borsäure und künstlichem Weinstein dargestellt, ist l. in 16 Tln. sd. W., $[\alpha]_D = +20^\circ 50'$. — Die

Bortriweinsäure, $B(C_4H_5O_6)_3 + 3H_2O$, entsteht aus 1 Mol. Borsäure und 3 Mol. Weinsäure, prismatische Krystalle, ll. in W., $[\alpha]_D = +26^\circ 30'$.

Dritte Gruppe. Aus Eisenoxyd und künstlichem Weinstein wurde der *Eisenbrechweinstein*, $[(C_4H_4KO_6)_2Fe + {}^1/_2H_2O]_2$, gelbe Krystalle, l. in 22 Tln. sd. W., $[\alpha]_D = +45^\circ$, dargestellt. — Aus Weinsäure und Eisensesquioxyd entsteht in der Kälte *Eisenhexaweinsäure*, $[(C_4H_5O_6)_3Fe + 5H_2O]_2$, rote prismatische Krystalle, l. in gleichen Teilen W. Bei 100° färben sich die Krystalle unter Verlust von W. gelbgrün, diese grünen Krystalle haben die Formel $[(C_4H_5O_6)_3Fe + 3H_2O]_2$, sind l. in 4 Tln. W., $[\alpha]_D = +60^\circ$. — Eisenammoniumtartrat, $\{[C_4H_4(NH_4)O_6]_3Fe + {}^1/_2H_2O\}_2$, l. in 8 Tln. sd. W., $[\alpha]_D = +50^\circ$. — *Aluminiumbrechweinstein*, $[(C_4H_4KO_6)_2Al + {}^1/_2H_2O]_2$, l. in 25 Tln. W., $[\alpha]_D = +23^\circ 20'$. — *Aluminiumhexaweinsäure*, $[(C_4H_5O_6)_3Al + 3H_2O]_2$, Prismen, l. in gleichen Teilen W., $[\alpha]_D = +20^\circ$. — *Chrombrechweinstein*. Hier entstehen zwei Reihen von Salzen, je nachdem man vom grünen Chromchlorid oder vom violetten Chromalaun ausgeht. Der Chrombrechweinstein hat die Formel $[(C_4H_4KO_6)_2Cr + {}^1/_2H_2O]_2$, $[\alpha]_D = +3^\circ 20'$, l. in 250 Tln. W. — *Chromhexaweinsäure*, $[(C_4H_5O_6)_3Cr + 3H_2O]_2$, Prismen, l. in gleichen Teilen W., $[\alpha]_D = +20^\circ$.

(NB. Auf die vorstehende, jetzt erst erscheinende Abhandlung beziehen sich die bereits früher (S. 717) abgedruckten Bemerkungen von L. Prunier.) (Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 536—74. 2/4.) Hesse.

Fr. Bullnheimer u. **E. Seitz**, *Über Kupferoxydalkalitartrate und Fehling'sche Lösung*. (II. Mitteilung; Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2347; C. **99**. II. 702.) *Kupferoxydalkalimonotartrate* erhält man durch Auflösen von Cupritartrat in überschüssiger 4%ig. Alkalilauge unter Vermeidung einer Temperatursteigerung über 50° oder durch einstündiges Digerieren konzz. neutraler Alkalitartratlsgg. mit der berechneten Menge frisch gefällten Kupferhydroxyds in mäßiger Wärme; giebt man zu der erhaltenen, tiefblauen Lsg. so viel einer Mischung von A. + Ä., daß die entstehende Trübung eben noch verschwindet, so erhält man beim Eindunstenlassen der Lsg. im Exsikkator über Ätzkali die neuen Salze in schönen Krystallen. — *Kupferhydroxyd* bereiten die Vff., indem sie aus h. Kupfervitriollsg. mit Ammoniak basisches Sulfat fällen, dieses mit k. konz. NaOH zerlegen u. das Hydroxyd durch Dekantieren auswaschen. — *Kupferoxydnatriummono-d-tartrat*, $C_4H_2O_6CuNa_2 + 2H_2O$. Hellblaue, fettglänzende Kryställchen; in W. mit alkal. Rk. ll.; bei 105° entweicht nur 1 Mol. H_2O, der Rest nur schwierig bei 120—130°; das entwässerte Salz ist olivgrün gefärbt und giebt mit W. eine grüne Lsg., deren Farbe im Verlauf zweier Tage, rascher beim Erwärmen, in Blau übergeht. — Das *l*-Tartrat ist dem *d*-Salz ganz ähnlich; das Racemat $C_4H_2O_6CuNa_2 + 4H_2O$ hat schon Werther (Liebig's Ann. **52**. 301) beschrieben. — *Kupferoxydkaliummonoracemat*, $C_4H_2O_6CuK_2 + 3H_2O$. Blaue, glänzende Kryställchen; in W. etwas weniger l., als das Na-Salz. — Die *d*- und *l*-Tartrate waren äußerst zers. — *Kupferoxydlithiummonoracemat*, $C_4H_2O_6CuLi_2 + 4H_2O$. Seidenglänzende, himmelblaue Krystalle, welche bei 120° nur 3 Mol. H_2O verlieren. — Ein Kupferoxydammoniumtartrat war nicht erhältlich; an seiner Stelle bildete sich das l. c. beschriebene Cupritetrammoniumtartrat oder ein Salz der ungefähren Zus. eines *Kupferoxydcupriammoniumtartrats*, $C_4H_2O_6Cu_2(NH_3)_2 + 4H_2O$. — Durch Kochen einer neutralen NH_4-Tartratlsg. mit überschüss. feuchtem $Cu(OH)_2$ entstand meist eine tiefblaue Lsg., aus welcher nichts auskrystallisierte; bisweilen erschien die Fl. jedoch blaugrün gefärbt u. schied dann dunkelgrüne, glasglänzende, spröde Krystalle ab.

Außer den Mono- und Ditartraten existiert eine dritte Klasse von Kupferoxydalkalitartraten, die man erhält, wenn man Kupfertartratlsgg. mit Alkalicarbonaten oder -hydroxyden genau neutralisiert u. die blaugrün gefärbte, ziemlich leicht zers. Lsg. mit A. fällt; die in Form blauer Flocken hierdurch abgeschiedenen Salze sind durch Alkalitartrat verunreinigt u. nur schwer von diesem zu trennen. — Ein hierher

gehöriges Salz der Formel $C_4H_2O_6Cu_2 + C_4H_2O_6CuNa_2 + 7H_2O$ hat Werther (Jahresber. **1844**. 432) beschrieben; Masson u. Steele (J. Chem. Soc. London **75**. 725; C. **99**. II. 29) sehen das von ihnen gewonnene Salz $C_{12}H_8O_{18}Cu_4K_8 + 4H_2O$ irrtümlicherweise für den blauen Körper der Fehling'schen Lsg. an, obwohl die neutrale Lsg. dieses Salzes grünblau und erst auf Zusatz von Alkali tiefblau gefärbt erscheint. — Charakteristisch für diese Verbb., welche als *Doppelsalze von Monotartraten mit basischen Cupritartraten* anzusehen sind, ist deren Beständigkeit gegen CO_2, während die Mono- und Ditartrate von diesem Gas zerlegt werden.

Konstitution der Kupferoxydalkalitartrate. Die Menge des von Oxysäuren in Ggw. von Alkali gel. Kupferhydroxyds ist abhängig von der Anzahl ihrer alkoh. Hydroxylgruppen; wie die Existenz der Kupferoxydalkalimonotartrate beweist, ist ein Überschufs von Alkali nicht erforderlich. — Auch die mehrwertigen Alkohole, z. B. *Glycerin*, l. in Ggw. von Alkali $Cu(OH)_2$, wobei die HO-Gruppen teils durch Alkali, teils durch Kupfer abgesättigt werden. — Wie die Weinsäuren, bildet auch die *Citronensäure* Kupferoxydalkalisalze; von Luff (Z. ges. Brauw. **21**. 319; C. **98**. II. 393) ist z. B. das Salz $C_6H_8O_2Cu(CO_2K)_6 + 6H_2O$ beschrieben worden, welches beim Erhitzen der Lsg. nur in Ggw. von überschüssigem Alkalicitrat beständig ist. — Nach ihrem Verf. zur Darst. von Kupferoxydalkaliditartraten erhielten die Vff. das Salz $C_6H_8O_2Cu(CO_2K)_6 + C_3H_4OK(CO_2K)_3 + 12H_2O$ in Gestalt dunkelblauer Krystalle. — Während die Konstitution der Monotartrate nur auf eine Weise gedeutet werden kann, sind die Ditartrate entweder als Doppelsalze einfacher Kupferoxydtartrate mit basischen Alkalitartraten oder als Verbb. vom Typus I. auffaſsbar.

I. $NaO_2C \cdot HC \cdot O—Cu—O \cdot CH \cdot CO_2Na$
$NaO_2C \cdot HC \cdot ONa \quad NaO \cdot CH \cdot CO_2Na$

II. O—Cu—O
$HOOC \cdot CH—HC \cdot COOH$

— Die Thatsache, daſs die Oxysäuren die Fällung des $Cu(OH)_2$ durch Alkali verhindern, ist nur durch die Annahme komplexer SS. zu erklären, auf deren Existenz schon Masson und Steele (l. c.) hingewiesen haben; die weiter oben beschriebenen Salze wären demgemäſs von der *Kupferoxydweinsäure* (II.) abzuleiten, deren Isolierung allerdings nicht gelang, da sich bei der Zerlegung ihrer Salze mit SS. stets Cupritartrat bildete. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 817—23. 9/4. [12/3.] Frankfurt a. M.) Stelzner.

Carl Neuberg, *Über Löslichkeitsverhältnisse von Osazonen.* Die Osazone sind in Harn leichter l. als in W. Osazone, sowie auch Hydrazone u. Hydrazide werden ferner von Lsgg. des Ammoniaks, der Amine u. Ammoniumverbb. leichter als von W. gelöst. Während die Löslichkeit der verschiedenen Osazone in diesen Lsgg. ziemlich die gleiche ist, zeigen die Ammoniakderivate eine erhebliche Verschiedenheit in ihrem Lösungsvermögen für Osazone. Die substituierten Ammoniakderivate besitzen ein wesentlich gröſseres Lösungsvermögen als Ammoniak, u. zwar wächst in der aliphatischen Reihe das Lösungsvermögen mit der Anzahl der Substituenten, in der aromatischen Reihe nicht. Besonders groſs ist das Lösungsvermögen der cyklischen Amine u. ihrer Derivate., wie Piperidin, Pyrrol, Piperazin, Collidindicarbonsäureester, Chinolin u. Pyridin. Ein wesentliches Lösungsvermögen für Osazone besitzen ferner die Amidosäuren, Säureamide, Harnstoff u. Nitrile. — Die Ggw. der genannten Substanzen erschwert daher den Nachweis von Kohlehydraten als Osazone. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 274—80. 3/4. [15/2.] Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) Siegfried.

M. Konowalow u. W. Plotnikow, *Neue Verbindungen von Aluminiumhalogensalzen mit organischen und mineralischen Substanzen.* 2. Mitteilung. (Vgl. C. **98**. II. 361.) $AlBr_3$ in CS_2 giebt mit Bromoform sehr langsam beim Stehen, schneller im Einschluſsrohr bei 30° als Bodensatz ein Öl, welches nach mehreren Monaten zu prismatischen Krystallen der *Verbindung* $CS_2 \cdot AlBr_3 \cdot CHBr_3$ erstarrt. F. in einge-

schmolzener Kapillare 120,7—121,3°; zwl. in Äthylbromid, ll. in Ä. Die Verb. zers. sich mit W. nach:

$$CS_2AlBr_3CHBr_3 + 4H_2O = Al(OH)_3 + 5HBr + CO\cdot S_2\cdot CHBr.$$

Letzterer Verb. schreiben Vff. die Struktur des *Dithiokohlensäurebrommethylenesters*, $CO{<}S_2{>}CHBr$, zu. F. 52—52,5° aus Ä. — Nicht vollständig untersuchte Komplexe entstehen ferner bei den Systemen $AlBr_3 + CS_2 +$ Äthylenbromid, resp. Tribrompropan; $AlBr_3 + CS_2 + C_2H_4Cl_2$ u. $AlCl_3 + CS_2 + C_2H_4Br_2$ (unter Austausch der Halogene); $AlBr_3 + CS_2 + HBr$, resp. NH_3, resp. S; $AlBr_3 +$ Br. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 1020—27. 22/3. [16/10. 1899.] Moskau. Landw. Institut.) DAUGE.

H. Steudel u. **A. Kossel**, *Über das Thymin.* JONES (S. 285) hat, von der Voraussetzung ausgehend, dafs das Thymin ein Derivat des Pyrimidins ist, Verss. zur Aufklärung der Konstitution des Thymins unternommen. Vff. stellen durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf Thymin ein *Dichlorthymin*, $C_5H_4N_2Cl_2$, dar, das aus A. in rosettenförmig angeordneten rechteckigen Täfelchen krystallisiert, fast unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. ist. F. 25—26°. Das Dichlorthymin ist also mit dem 4-Methyl-2,6-dichlorpyrimidin (Nadeln, F. 46—47°) nicht identisch, sondern isomer. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 303—4. 3/4. Marburg. Physiol. Institut.) SIEGFRIED.

Franz Sachs, *Über Kondensationen von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten.* Wie P. EHRLICH und SACHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2341; C. **99**. II. 708) nachgewiesen haben, entstehen aus Nitrosoarylen u. Methylenverbb. von saurem Charakter *Azomethinfarbstoffe*:

$$Alph_2N\cdot C_6H_4\cdot NO + H_2C(R^1)(R^2) = Alph_2N\cdot C_6H_4\cdot N : C(R^1)(R^2) + H_2O;$$

Prodd. der gleichen Art sind von VOGTHERR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 635; C. **92**. I. 626), sowie von MÖHLAU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2250; C. **98**. II. 807) auf dem umgekehrten Wege, d. h. aus aromatischen Aminen und Ketonen oder Aldehyden gewonnen worden:

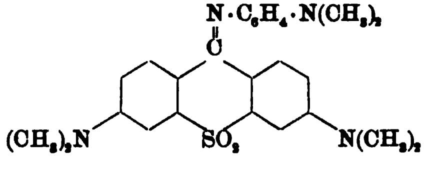
$$Alph_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + OC(R^1)(R^2) = Alph_2N\cdot C_6H_4\cdot N : C(R^1)(R^2) + H_2O.$$

Wie es scheint, sind auch p-Nitrosophenol und Nitrosobenzol mit Methylenderivaten in Rk. zu bringen; ferner sind unter gewissen Bedingungen auch Methylgruppen (z. B. die des Nitromethans) zu der gleichen Kondensation befähigt. — Je nach dem Grade der Acidität der Methylenwasserstoffatome vollzieht sich die Azomethinbildung verschieden leicht; sehr stark saure Methylenverbb., z. B. Malonitril und p-Nitrobenzylcyanid, reagieren mit den Nitrosoarylen schon ohne Kondensationsmittel; schwächer saure Methylenverbb., wie Benzylcyanid, Cyanessigester, Cyanacetamid, Acetylaceton, Glutaconsäureester, erfordern die Ggw. alkal. reagierender Salze (Soda, Trinatriumphosphat, Cyankalium), wieder andere, z. B. Malonester, Tetramethyldiaminodiphenylmethansulfon, setzen sich nur in alkoh. KOH oder NaOH um, und endlich giebt es noch Methylenverbb., die erst mit Na-Alkoholat oder in Form ihrer Na-Salze die gewünschte Kondensation eingehen. — Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Entwickelungen HENRICH's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2103; **32**. 668; C. **98**. II. 771; **99**. I. 922) über die negative Natur ungesättigter Atomgruppen. — Auch auf die färberischen Eigenschaften der Verbb. scheint die Anhäufung mehrfacher Bindungen von Einflufs zu sein; der Effekt der eine dreifache Bindung enthaltenden Cyangruppe äufserte sich beispielsweise wie folgt: Das Kondensationsprod. aus Acetessigester färbt Wolle oder Seide fast gar nicht an, das aus Cyanacetamid erzeugt lachsrote, das aus Malonitril dagegen rosa bis violettrosa Färbungen. — Mit trockenem HCl-Gas vereinigen sich die Azomethine zu salzartigen, sehr unbeständigen Verbb., durch sd. wss. SS. werden sie in Ketone und Amine zerlegt, mit

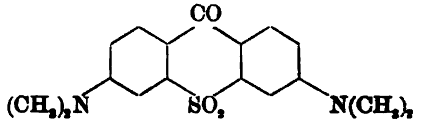
Hydroxylaminchlorhydrat spalten sie sich in Amine und Oxime; auch Anilin- und Phenylhydrazinchlorhydrat scheinen analog zu wirken.

Die Chlf.- oder Bzl.-Lsg. des bereits l. c. beschriebenen *4-Diäthylaminophenyl-μ-cyanazomethinphenyls*, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CN) \cdot C_6H_5$, entfärbt sich beim Einleiten von HCl-Gas, bezw. scheidet einen gelblichweißen, bei 172° unter Zers. schm. Nd. ab; gießt man die Lsg. jedoch auf Filtrierpapier aus, so färbt sich dasselbe momentan intensiv rotorange, da unter Abspaltung der S. der Farbstoff regeneriert wird. — Die mit salzsaurem Hydroxylamin gekochte alkoh. Lsg. des Azomethins schied auf Zusatz von W. das *Oxim des Benzoylcyanids*, $C_6H_5 \cdot C(: N \cdot OH) \cdot CN$, vom F. 129° ab. — Aus der Bzl.-Lsg. des *4-Diäthylaminophenyl-μ-cyanazomethin-4'-nitrophenyls*, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, fällte HCl-Gas ein citronengelbes, gegen 193° unter Zers. schm. Pulver. — Malonitril und Nitrosodimethylanilin kondensieren sich in A. schon ohne Kondensationsmittel, auf Zusatz einiger Tropfen Sodalsg. jedoch momentan zum *4-Dimethylaminophenyl-μ-cyanazomethincarbonsäurenitril*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : CH(CN)_2$; dunkelrote Krystalle mit Bronzereflex aus A.; F. 167°; unl. in Lg., PAe.; lösl. in Essigester, Chlf., Aceton; die alkoh. Lsg. färbt Wolle und Seide rosa; zers. sich bei längerem Kochen mit 20%ig. Schwefelsäure in Dimethylphenylendiamin, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, Blausäure u. CO_2. — *4-Diäthylaminophenyl-μ-cyanazomethincarbonsäurenitril*, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CN)_2$, aus Nitrosodiäthylanilin und Malonitril; braunviolette, blau reflektierende Nadeln, bezw. violettrote, glänzende Blättchen aus A.; F. 114°; färbt Wolle und Seide rosaviolett. — *4-Dimethylaminophenyl-μ-cyanazomethincarbonsäureamid*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$, aus Cyanacetamid und Nitrosodimethylanilin in A. bei Ggw. von Soda; rosenrote, blauschimmernde Nädelchen oder dunkelhimbeerrote Prismen aus A.; F. 220 bis 221°; swl. in Ä., k. A.; unl. in Lg. — Die analoge *Diäthylverbindung*, $C_{13}H_{16}ON_4$, bildet violettrosa, blau schimmernde Krystalle mit lachsrotem Strich; F. 165—166°; wl. in k. A.; färbt Wolle und Seide lachsrot. — Aus Tetramethyldiaminodiphenylmethansulfon und Nitrosodimethylanilin bildet sich in siedendem A. + etwas NaOH das Azomethin (I.) (ein sulfoniertes Dimethylaminophenylauramin) als orangerotes, swl. Pulver; durch Säurespaltung ergiebt dasselbe das gelbe *Tetramethyldiaminobenzophenonsulfon* (II.), welches als *Sulfon des Michler'schen Ketons* anzusehen ist;

I.



II.



schm. bei 317° (korr.) und sublimiert unzers. bei bedeutend höherer Temperatur; zll. in $CHCl_3$, sonst wl. oder unl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 959—66. 9/4. [26/3.*] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

C. Haeußermann, *Zur Kenntnis der tertiären aromatischen Amine.* Bei der Fortführung der Versuche von HAEUSSERMANN und BAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1912; C. **99**. II. 294) ergab sich, daß das *o-Tetraphenylphenylendiamin*, $C_6H_4 \cdot [N(C_6H_5)_2]_2$, durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton in mkr. Nadeln überführbar ist, deren F. 137,5—138° liegt. — Aus der nach Zusatz von Nitrit dunkelgrün gefärbten Eg.-Lsg. der Base scheidet sich ein *Nitro-o-tetraphenylendiamin*, $C_{30}H_{23}N_2 \cdot (NO_2)$, ab; bräunlichgelbe Nadeln aus Eg.; F. 186—187°; ll. in Bzl.; zll. in Eg., Aceton; swl. in A. — Mit der o-Verb. identisch erwies sich das aus m-Dichlorbenzol und Diphenylaminkalium entstehende Prod. — Wie l. c. erwähnt ist, entstehen aus

p-Dichlorbenzol u. Diphenylaminkalium zwei isomere, als α- u. β-Verb. bezeichnete Tetraphenylphenylendiamine; da nun das Nitroderivat der β-Verb. bei 185—186°, also bei annähernd derselben Temperatur wie das der o-Verb. schm. und auch die FF. der Basen selbst dicht bei einander liegen (β-Verb. 127—129°; o-Verb. frühere Angabe 133—134,5°, jetzige 137,5—138°), so war zu vermuten, daſs die β-Verb. vielleicht unreine o-Verb. sei; dies trifft jedoch nicht zu, denn es gelang nicht, den F. der β-Verb. zu erhöhen, auch zeigte es sich, daſs das Tetraphenyl-o-phenylendiamin ca. 800 Tle., die β-Verb. dagegen nur etwa 300 Tle. Methylalkohol von 15°, bezw. 20° zur Lsg. braucht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 939—41. 9/4. [26/3.] Techn. Hochschule Stuttgart.) Stelzner.

Eug. Bamberger, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf β-Arylhydroxylamine.* Während aromatische Aldehyde sich mit der äquimolekularen Menge β-Arylhydroxylamin, R·NH·OH, zu Benzaldoxim-N-aryläthern (I.) vereinigen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1556; C. **94**. II. 206), kondensiert sich der Formaldehyd mit 2 Mol. β-Arylhydroxylamin zu Verbb. der Formel $CH_2[N(OH)\cdot Ar]_2$, wenn jedoch in dem Arylhydroxylamin die o-Stellung zur NH·OH-Gruppe besetzt ist, zu Körpern, welche höchtwahrscheinlich als *O*-Methylenäther, $CH_2(O\cdot NH\cdot Ar)_2$, aufzufassen sind. Die *N*-Methylenäther, $CH_2[N(OH)\cdot Ar]_2$, zeigen die für die Gruppe R·N(OH)·R′ charakteristische Färbung mit $FeCl_3$ u. Cu-Acetat; durch Entziehung von W. mittels Kupfersulfat gehen sie in Diaryloxyformamidine, R·N : CH·N(OH)·R′, über, welche ihrerseits aus Methylendianiliden, $CH_2(NH\cdot Ar)_2$, durch Oxydation erhältlich sind. — Die *N-Methylendiarylhydroxylamine* besitzen saure und auch basische Eigenschaften; sie sind leicht veränderlich. Nicht nur mit Mineralsäuren, Ätzalkalien und sd. W., sondern auch schon in ihren Lsgg. in organischen Solvenzien zers. sie sich bald. Die letzteren zeigen nach kurzer Zeit eine gelbe Färbung, welche von der B. von *N-Arylglyoximen* (II.) herrührt. Die Entstehung dieser Verbb., welche v. Pechmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2461. 2871; C. **97**. II. 1139; **98**. I. 91) aus Nitrosoarylen und Diazomethan, sowie aus Arylhydroxylaminen u. Glyoxal dargestellt hat, ist hier auf die Einw. des sich bei der beginnenden Zers. der N-Methylendiarylhydroxylamine

I. Ar·N—CH·Ar′ (N und CH über O verbunden)   II. Ar·N—CH·CH—N·Ar′ (jedes N—CH über O verbunden)

entwickelnden Formaldehyds auf den noch unzers. Teil der Methylenverb. zurückzuführen:

$$CH_2[N(OH)\cdot Ar]_2 + CH_2O = Ar\cdot N{-}CH\cdot CH{-}N\cdot Ar + H_2O + H_2;$$

hierbei ist jedoch anzunehmen, daſs der eigentlichen Synthese eine Dissociation des N-Methylenäthers im Sinne der Gleichung:

$$CH_2[N(OH)\cdot Ar]_2 = CH_2O + Ar\cdot NH\cdot OH + Ar\cdot N<$$

vorausgeht, und daſs das hypothetische Arylimid sich mit Formaldehyd sofort von neuem, jetzt jedoch zu N-Arylglyoximen vereinigt:

$$2Ar\cdot N< + 2CH_2O = Ar\cdot N{-}CH\cdot CH{-}N\cdot Ar + H_2;$$

der frei werdende Wasserstoff wird nicht als solcher entwickelt, sondern für Reduktionszwecke (z. B. Ar·NH·OH ⟶ $Ar\cdot NH_2$) verbraucht. — Über eine Bildungsweise der Methylendiarylhydroxylamine aus β-Arylhydroxylaminen und Diazomethan vgl. das folgende Ref.

Zur Darst. des *Methylen-N,N-diphenylhydroxylamins*, $CH_2[N(OH)\cdot C_6H_5]_2$, (vergl.

Verhandlungen der Züricher Naturforsch. Gesellschaft **1896**. 178, u. die Dissertation von **Blaskopf**, Zürich, 1895) fügt man zu einer eiskalten Lsg. von 20 g Phenylhydroxylamin in 100 ccm A. 7,5 g 40%ige Formaldehydlsg.; nachdem die auf 0° erhaltene und vor starker Belichtung geschützte Fl. 1/2 Stde. gestanden hat, verdünnt man mit abgekühltem W.; die sich abscheidenden Krystalle saugt man nach weiteren 30 Min. ab u. verreibt sie mit wenig A.; kleine Mengen der Verb. lassen sich durch Lösen in k. Chlf. oder Bzl. und Fällen mit PAe. reinigen. Seidenglänzende Nadeln, die sich im feuchten Zustand allmählich gelb färben und, in ein auf 100° vorgewärmtes Bad gebracht, bei 106,5° unter lebhaftem Aufschäumen schm.; wl. in k. Lg., W., sonst ll.; $FeCl_3$ ruft in den Lsgg. eine bräunlich violettrote, beim Umschütteln wieder verschwindende Färbung hervor; auf Zusatz von viel $FeCl_3$ tritt der Geruch nach Nitrosobenzol auf, die Färbung bleibt nunmehr bestehen und geht beim Verdünnen mit W. in ein reines Violett über; alkoh. Kupferacetat erzeugt eine tief dunkelgrüne Färbung; beim Kochen der Fl. entwickelt sich Nitrosobenzolgeruch u. scheidet sich Kupferoxydul ab; FEHLING'sche Lsg. u. andere Oxydationsmittel, auch N_2O_3, führen zur B. von Nitrosobenzol. — Aus der Lsg. des Methylenäthers in verd. Salzsäure scheidet sich bald ein orangegelbes Pulver ab, welches sich als Chlorhydrat des *Anhydrids vom p-Hydroxylaminobenzylalkohol*, $HO\cdot NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$, (vergl. KALLE & Co., DRP. 87 972; C. **96**. II. 1048) erwies. — Gegen Alkalien ist der Ä. etwas beständiger; läßt man jedoch Luft zu der Lsg. treten, so bilden sich sofort Nitroso- und Nitrobenzol, sowie andere Prodd. (vgl. das Verh. des Phenylhydroxylamins unter den gleichen Bedingungen, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 272; C. **1900**. I. 542). — Beim Erwärmen mit W. giebt das Methylen-N,N-diphenylhydroxylamin eine dicke, nach Azobenzol, Nitrosobenzol und Isonitril riechende Emulsion, aus der sich als bald erstarrendes Öl der *Glyoxim-N-phenyläther*, $C_6H_5\cdot NOCH\cdot CHON\cdot C_6H_5$, abscheidet. Dieser Ä. bildet sich stets, wenn man bei der Darst. des Methylenderivats das Phenylhydroxylamin zu lange der Einw. des Formaldehyds überläßt; man stellt ihn jedoch zweckmäßiger aus reinem Methylen-N,N-diphenylhydroxylamin dar, das man mit W. fein verreibt und unter Zusatz von 40%ig. Formaldehydlsg. kurze Zeit erwärmt. Durch Anlagerung von Formaldehyd an Nitrosobenzol entstehen nebenbei kleine Mengen Formylphenylhydroxylamin, die sich in den Mutterlaugen ansammeln. — Glyoxim-N-phenyläther (vgl. v. PECHMANN, l. c.) krystallisiert aus A. in goldgelben, stark glänzenden, am Licht sich bräunenden u. Isonitrilgeruch annehmenden Nadeln; F. 182—183°; ll., außer in W., Lg., PAe.; Oxydationsmittel erzeugen Nitrosobenzol, Mineralsäuren und Ätzalkalien spalten in Glyoxal und Phenylhydroxylamin, bezw. Umwandlungsprodd. des letzteren.

Wie die Phenylverbb. wurden dargestellt: *Methylen-N,N-di-p-tolylhydroxylamin*, $C_{15}H_{18}O_2N_2$, (vergl. **L'Orsa**, Dissertat. 1896). Glänzende Nadeln aus Chlf. + PAe.; F. 103°; ll., außer in W. und PAe. — *Glyoxim-N-p-tolyläther*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$. Goldgelbe, stark atlasglänzende Blättchen oder flache Nadeln aus A.; F. ca. 208°; ll. in Chlf., sd. Bzl., Pyridin; wl. in k. A., Ä., Aceton; swl. in PAe., Lg.; kocht man die mit Eg. befeuchteten Krystalle andauernd mit verd. Schwefelsäure, so entsteht *Toluhydrochinon*, $(CH_3)^3C_6H_3(OH)_2^{1,4}$, vom F. 125°; sd. Salzsäure liefert p-Toluidin aus o-Chlor-p-toluidin.

Von **F. Tschirner**, dargestellt: *Methylen-N,N-di-m-tolylhydroxylamin*, $C_{15}H_{18}O_2N_2$. Glänzende Nadeln aus Chlf. + PAe.; F. 118°; wl. in Lg., PAe.; zl. in A., Ä., Aceton, Chlf. — *Methylen-N,N-di-p-chlorphenylhydroxylamin*, $C_{13}H_{12}O_2N_2Cl_2$, aus Formaldehyd und p-Chlorphenylhydroxylamin; Nadeln, die bei 103°, nach dem Wiedererstarren aber erst bei 140° unter lebhafter Zers. schm.; ll. in A., Aceton, Chlf., Bzl.; wl. in PAe., Lg.; $FeCl_3$ oxydiert zu *p-Chlornitrosobenzol*; alkoh. NaOH liefert *p,p-Dichlorazoxybenzol* vom F. 155°. — *Glyoxim-N-p-chlorphenyläther*, $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2$. Glänzende, goldgelbe Blättchen aus Bzl.; zl. in A.; wl. in PAe., Lg.; gab beim Erwärmen mit

Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure Glyoxalosazon (F. 179°). — *Methylen-N,N-di-p-bromphenylhydroxylamin*, $C_{13}H_{12}O_2N_2Br_2$. Glänzendweifse Nadeln; F. 95°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. violett, Kupferacetat dunkelgrün. — *Glyoxim-N-p-bromphenyläther*, $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2$, (vgl. **Stiegelmann**, Dissertat. 1896). Glänzende goldgelbe Nädelchen; F. 230°; zl. in h. Bzl., A., $CHCl_3$; wl. in Lg.; sd. Eg. l. allmählich unter B. von p,p-Dibromazoxybenzol (F. 169—170°) und p-Bromanilin.

Durch Einw. von Formaldehyd auf *2,5-Xylylhydroxylamin*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot OH$, in eiskalter alkoh. Lsg. erhielt **Marie Baum** (Dissertat., Zürich 1899), neben geringen Mengen Azoxyxylol vom F. 110°, eine Verb. $C_{17}H_{22}O_2N_2$, in welcher, wie eingangs erwähnt, das *O-Methylen-di-2,5-xylyl-1-hydroxylamin*, $CH_2[O\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$, vorliegen dürfte; glänzend weifse Nadeln aus Chlf. + PAe.; F. 125°; sll. in h. A., Aceton; ll. in Bzl., Chlf.; zwl. in Lg., PAe.; die Verb., welche weit beständiger als die weiter oben beschriebenen *N*-Äther ist, giebt mit Fe- u. Cu-Salzen keine Farbrk., von Mineralsäuren wird sie unter Salzbildung gel.; beim Erwärmen mit Schwefelsäure tritt Chinon- und Formaldehydgeruch auf und bildet sich *Aminoxylenol*, $(CH_3)_2^{2,5}C_6H_2(NH_2)^4(OH)^1$; sd. Salzsäure liefert *2,5-Dimethyl-4-chloranilin*, $(CH_3)_2\cdot C_6H_2Cl\cdot NH_2$, vom F. 91°; auch Alkalien scheinen im gleichen Sinne einzuwirken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 941—55. 9/4. [20/3.] Analyt.-chem. Lab. d. Eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.) Stelzner.

Eug. Bamberger u. **Fred Tschirner**, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf β-Arylhydroxylamine.* Bei Verss., den Phenylhydroxylaminmethyläther darzustellen, wurde auch das Diazomethan als Methylierungsmittel probiert; hierbei zeigte sich, dafs dasselbe in diesem Falle wie ein Gemisch von Methylen u. Stickstoff wirkt u. mit den Arylhydroxylaminen die gleichen Verbb. liefert, welche aus letzteren u. Formaldehyd (vgl. das voranstehende Ref.) entstehen. Aus *Phenylhydroxylamin* und *Diazomethan* in absolutem Ä. bildete sich das *Methylen-N,N-diphenylhydroxylamin*, $CH_2[N(OH)\cdot C_6H_5]_2$, während in den Mutterlaugen *Anilin* nachweisbar war. — Die Konstitution des Methylenäthers wurde durch Reduktion der ätherischen Lösung mit Al-Amalgam + W. zu einem Gemisch von Anilin u. Methylanilin sichergestellt. — Analog wurden mittels Diazomethan aus *m*- und *p-Tolylhydroxylamin Methylen-N,N-di-m-*, bezw. *-p-tolylhydroxylamin* gewonnen, während *2,5-Xylyl-1-hydroxylamin* den Sauerstoffäther, das *Methylen-O,O-dixylylhydroxylamin*, $CH_2[O\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$, lieferte. — Bei allen diesen Rkk. trat in äufserst geringer Menge als Nebenprod. ein *Polymethylen*, $(CH_2)_x$, auf; amorphes, kreideähnliches Pulver; F. 128°; swl., aufser in sd. Cumol u. Pyridin. Die gleiche Verb. scheidet sich in Form weifser Flocken beim Aufbewahren von Diazomethanlsgg. ab (vgl. v. Pechmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2643; C. **98**. II. 1171) u. entsteht auch (vgl. die Dissertation von Grob, Zürich 1899) bei der Einw. von Diazomethan auf Phenylnitroform- oder Nitroacetaldehydrazon. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 955—59. 9/4. [20/3.]. Analyt.-chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.) Stelzner.

Heinrich Goldschmidt und **Gustav Keppeler**, *Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe. IV. Mitteilung.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 670. 2075. **32**. 355; C. **97**. I. 978. II. 850. **99**. I. 842.) Die B. der Oxyazokörper in alkal. Lsg. erfolgt der in jedem Moment vorhandenen Menge des durch Hydrolyse frei gewordenen Phenols und des freien Diazohydroxyds proportional. Die aus dieser Annahme abgeleitete Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit fand bei Beobachtungen über die Einw. von Diazobenzolnatrium auf β-Naphtolnatrium Bestätigung. Der entstehende Farbstoff, das Benzolazo-β-naphtol, hat keine sauren Eigenschaften, bindet also kein Ätznatron, worauf bei der Ableitung der Gleichung Rücksicht genommen wurde. Etwas anders liegt der Fall der Einw. von Diazobenzolnatrium auf m-Kresolnatrium, da das Prod. ein Molekül Alkali bindet. Die dem entsprechend

abgeänderte Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit fand in den Versuchen mit niedrigen Konzentrationen Bestätigung. Bei gröfseren Konzentrationen zeigen sich Störungen, die von der B. eines Disazokörpers herzurühren scheinen. Die Einw. von syndiazobenzolsulfosaurem Natrium auf m-Kresolnatrium war schon früher verfolgt worden. Es wurden noch einige Versuche bei höheren Konzentrationen gemacht, deren Resultate gleichfalls mit den Forderungen der Theorie im Einklang stehen. Der Zusatz von Salz übt keinen Einflufs auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. — Die Kuppelung von Thymol mit Diazobenzolnatrium verläuft so schnell, dafs sie nicht verfolgt werden kann. Bei der Kuppelung des Thymols mit syndiazobenzolsulfosaurem Natrium werden die Forderungen der Theorie nicht erfüllt. Dies scheint daran zu liegen, dafs das Thymolnatrium sehr weitgehend hydrolytisch gespalten ist. — Um auch die Kuppelung eines Isodiazokörpers mit einem Phenol zu untersuchen, wählten die Vff. die Rk. des p-Nitroisodiazobenzolnatriums mit β-Naphtol in alkal. Lsg. Hier wird ein Teil der theoretischen Forderungen erfüllt, so dafs also auch hierbei der hydrolysierte Anteil des Naphtolsalzes mit dem durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten Diazohydroxyl reagiert. Die Kleinheit der letzteren Hydrolyse erklärt die Langsamkeit der Farbstoffbildung. Es steigen aber die Werte der Konstanten in einzelnen Versuchsreihen kontinuierlich mit der Zeit an. Es ist noch nicht aufgeklärt, welche Umstände es bedingen, dafs die angewandte Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit nicht genau den Thatsachen entspricht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 893—905. 9/4. Heidelberg.) BODLÄNDER.

C. Willgerodt u. Vincent Allen Howells, *Über as-Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen aus m-Xylol.* Als Ausgangsmaterial zur Darst. der im folgenden charakterisierten Verbb., von welchen einige schon in der Dissertation von MAX DIENSTBACH (Heidelberg 1897) beschrieben sind, diente das *4-Jod-m-xylol*, $(CH_3)_2{}^{1,3}C_6H_3(J)^4$, das man mit einer Ausbeute von 86% der Theorie erhält, wenn man eine Lsg. von 180,6 g essigsaurem m-Xylidin in 1500 ccm W. + 200 g konz. Schwefelsäure mit 69 g $NaNO_2$, gel. in 200 ccm W., diazotiert und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lsg. von 166 g KJ in 200 ccm W. jodiert. Das sich abscheidende Öl wird in Ä. aufgenommen, mit NaOH gewaschen und über $CaCl_2$ filtriert; nach dem Verjagen des Ä. fraktioniert man über ein Stückchen NaOH; das übergehende wasserhelle Liquidum läfst sich im Dunkeln über festem KOH monatelang unzers. aufbewahren. — In *as-m-Xylyljodidchlorid*, $C_6H_3(CH_3)_2{}^{1,3}(JCl_2)^4$, (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 590; C. **94**. I. 738) führt man es über durch Chlorieren seiner gekühlten Lsg. in der 5-fachen Menge $CHCl_3$ u. sofortiges Eingiefsen der erhaltenen Lsg. in das 8—10-fache ihres Vol. Lg. vom Kp. 70°. — Das frisch bereitete Jodidchlorid läfst sich durch 5—10 Minuten langes Verreiben mit 20%iger NaOH in *as-Jodoso-m-xylol*, $C_6H_3(CH_3)_2{}^{1,3}(JO)^4$, umwandeln. — Von Salzen des letzteren bildet sich das Acetat, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot J(O \cdot COCH_3)_2$, durch Auflösen des Oxydes in wenig h. Eg.; derbe Prismen aus Chlf.; F. 128°; unl. in Lg., Ä.; ll. in $CHCl_3$, CCl_4 und Eg. — Basisches Sulfat, $[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot J(OH)]_2SO_4$, durch andauerndes Verreiben des Jodosoxylols mit verd. Schwefelsäure erhältlich; bildete sich auf gleichem Wege auch aus dem Acetat, während as-m-Xylyljodidchlorid von Schwefelsäure nicht verändert wurde. Kleine, wl. Prismen; fängt bei 113° an zu schrumpfen, wird gelb u. halbfl., zers. sich nach 1 Min. unter Gasentw. und explodiert bald darauf. — Das mittels verd. Salpetersäure bereitete basische Nitrat, $C_6H_3(CH_3)_2J(OH) \cdot NO_3$, ein mattgelbes, amorphes Pulver, das bei 118° unter Gasentw. schmilzt, ist nur wenig haltbar. — Das durch Kochen der Jodosoverb. mit W. dargestellte *as-m-Jodoxylol*, $C_6H_3(CH_3)_2{}^{1,3}(JO_2)^4$, scheidet sich aus viel W. amorph, aus Eg. mikrokrystallinisch ab u. explodiert bei 195°. — *Salze des Di-as-m-xylyljodiniums.* Das Hydroxyd, $[C_6H_3(CH_3)_2]_2J \cdot OH$, war nur in Form einer stark alkal. reagierenden, wss. Lsg. erhältlich. — Chlorid, $C_{16}H_{18}J \cdot Cl$. Kleine, in W. ll. Rhomben; F. 169°. — Bromid, $C_{16}H_{18}J \cdot Br$. Dicke Nadeln aus konz. wss. Lsg.;

F. 170°. — Jodid, $C_{16}H_{18}J \cdot J$, Blättchen aus h. W.; F. 148° unter Zers. — Nitrat, $C_{16}H_{18}J \cdot NO_3$. Zu zierlichen s. Komplexen angeordnete dünne Blätter aus W.; F. 161° unter Zers. — Pyrochromat, $(C_{16}H_{18}J)_2Cr_2O_7$. Orange amorphe M., die bei 145° explodiert. — *Salze des Monojoddi-as-m-xylyljodiniums.* Das Hydroxyd, $[(CH_3)_2C_6H_3J][(CH_3)_2C_6H_3]J \cdot OH$, bildete sich nach dem Verf. von V. Meyer u. C. Hartmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 426; C. **94**. I. 550) als die Jodosoverb. in gekühlter konz. Schwefelsäure gel. u. das Prod. mit Eis gefällt wurde; die resultierende Lsg. des Sulfates wurde mit KJ vermischt und das Jodid mit feuchtem Ag_2O behandelt; die hierbei entstehende Lsg. des Hydroxydes reagierte stark alkal.; die aus ihr durch NaCl, NaBr u. s. w. abgeschiedenen Salze erwiesen sich als wl. — Chlorid, $C_{16}H_{17}J_2 \cdot Cl$. Wird aus A. durch Ä. amorph gefällt; schmilzt bei 127—128° zu einer farblosen Fl., die alsbald zu einem festen weifsen Körper erstarrt; letzterer zers. sich bei weiterem Erhitzen, ohne zu schmelzen. — Bromid, $C_{16}H_{17}J_2 \cdot Br$. Amorphes Pulver aus A. + Ä.; F. 119°. — Jodid, $C_{16}H_{17}J_2 \cdot J$. Blättchen, welche sich am Lichte rasch gelb färben. Da die Verb. in $CHCl_3$ l. ist, so wird sie voraussichtlich zur Gewinnung von Jodosojodiniumbasen verwendbar sein; durch Einw. von Chlor gab sie eine gelbe Substanz, welche aus KJ Jod abschied, A. zu Aldehyd oxydierte u. beim Verreiben mit Natronlauge sich unter Verbreitung des charakteristischen Jodosogeruches in weifse amorphe Flocken umwandelte, welche ebenfalls aus KJ Jod freimachten. — Pyrochromat, $(C_{16}H_{17}J_2)_2Cr_2O_7$. Das feurig orangegelbe, unl. Salz explodiert bei 109° mit schwachem Geräusch. — *Salze des as-m-Xylyl-p-tolyljodiniums.* Das Hydroxyd, $[(CH_3)_2C_6H_3][(CH_3 \cdot C_6H_4)]J \cdot OH$, war nur in Lsg. erhältlich. — Chlorid, $C_{15}H_{16}J \cdot Cl$. In W. sll., Nädelchen. — Hg-Doppelsalz, $(C_{15}H_{16}J \cdot Cl)_2HgCl_2$. Weifs, amorph, unl. in W. — Bromid, $C_{15}H_{16}J \cdot Br$. Kurze, zu Rosetten vereinigte Nädelchen aus W.; F. 179°; zll. in k. W. — Jodid, $C_{15}H_{16}J \cdot J$. Nadeln aus W.; F. 165°. — Pyrochromat, $(C_{15}H_{16}J)_2Cr_2O_7$. Orangefarbiger, in W. unl. Nd. — *Salze des Dichloräthyl-as-m-xylyljodiniums.* Das Chlorid, $(C_2H_3Cl_2)[(CH_3)_2C_6H_3]J \cdot Cl$, wurde nach dem Verf. von Willgerodt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2107; C. **96**. II. 836) durch 48-stündiges Verreiben von as-m-Xylyljodidchlorid mit Acetylensilbersilberchlorid u. W. dargestellt; kurze, derbe Nadeln; F. 171°; l. in Eg.; wl. in Wasser. — Das Pt-Doppelsalz, $(C_{10}H_{12}Cl_2J \cdot Cl)_2PtCl_4$, zers. sich bei 139° und ist in überschüssigem H_2PtCl_6 l. — Bromid, $C_{10}H_{12}Cl_2J \cdot Br$. Nadeln; F. 160°. — Jodid, $C_{10}H_{12}Cl_2J \cdot J$. F. 95°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 841—51. 9/4. [19/3.] Freiburg i/B.) Stelzner.

C. Willgerodt, *Über die Darstellung von Jodoso- und Jodoverbindungen.* Bamberger und Hill haben kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 533; C. **1900**. I. 659) im Caro'schen Reagens ein bequemes Mittel gefunden, Jodaryle direkt zu Jodoarylen zu oxydieren; aus diesem Anlafs erinnert der Vf. daran, dafs er bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1567; C. **96**. II. 244) nachgewiesen hat, dafs sich Jodoverbb. auch mit Hilfe anderer Mittel, z. B. des Chlorkalkes, in sehr guter Ausbeute aus Jodiden, Jodidchloriden und Jodosoarylen gewinnen lassen. — In der von Ortoleva (Giornale della Società di Scienze Naturali ed Economiche **23**. 1; C. **1900**. I. 723) angegebenen Darstellungsweise der Jodoso- und Jodoverbb. in Ggw. von Pyridin sieht der Vf. nur eine Variation seiner Methode, bei welcher man zur Bindung der Salzsäure anorganische Basen und Carbonate verwendet. — Aus Jodidchloriden und Pyridin- oder Chinolinbasen erhielt der Vf. schön krystallisierte Körper, die Additionsprodd. sein dürften, da Alkalien aus ihnen die Basen wieder in Freiheit setzen. — Da Ortoleva sich mit der Darst. weiterer Jodoso- und Jodoverbb. zu beschäftigen beabsichtigt, so weist der Vf. darauf hin, dafs er mit seinen Schülern alphylierte und polyjodierte Benzole bereits in dieser Richtung studiert hat, und dafs die Resultate dieser Arbeiten teils schon in Dissertationen veröffentlicht sind, teils demnächst publiziert werden sollen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 853—54. 9/4. [15/3.] Freiburg i. B.) Stelzner.

M. Henze, *Kondensation von Benzylcyanid mit Fumarsäureester.* Durch Kondensation von Benzylcyanid mit Benzaldehyd erhielt der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3059; C. **1900**. I. 134) das Nitril der symm. Triphenylglutarsäure, welches durch Anlagerung von einem zweiten Mol. Benzylcyanid an aus äquimolekularen Mengen der Reagenzien primär entstandenem Benzylidenbenzylcyanid, $C_6H_5\cdot CH:C(CN)\cdot C_6H_5$, entstanden zu denken ist. — In ähnlicher, wenn auch komplizierterer Weise scheint die Rk. zu verlaufen, wenn man 2 Mol. *Benzylcyanid*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CN$, und 1 Mol. *Fumarsäureester*, $C_2H_5O_2C\cdot CH:CH\cdot CO_2C_2H_5$, mittels Na-Äthylat kondensiert. Man erhält nach dem Ansäuern ein gelbes, auch im Vakuum nicht unzers. destillierbares Öl, dessen alkoh. Lsg. $FeCl_3$ tief violett färbt; erwärmt man das Rohprod. längere Zeit mit Na_2CO_3-Lsg., so fällt beim Erkalten ein wl. pulverförmiges Na-Salz aus, während die Fl. Phenylessigsäure und eine andere S. enthält, welche sich aus W. in rautenförmigen Täfelchen abscheidet, die bei 105° erweichen, bei 115° schm. und sich bei 130—135° unter Gasentw. zers. — Das pulverförmige (Mono-)Na-Salz wandelt sich durch Umkrystallisieren aus W. in atlasglänzende Blättchen, Tafeln oder auch Nädelchen um; mit verd. NaOH übergossen, liefert es eine Lsg., die alsbald unter Abscheidung eines Dinatriumsalzes (büschelförmige Nädelchen aus A.) erstarrt. Durch CO_2 wird das Dinatrium- in das Mononatriumsalz übergeführt, während stärkere SS. es in eine *Verb.* $C_{20}H_{14}O_3N_2$ (?) umwandeln, welche vielleicht ein *Lakton*:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CH—C(C_6H_5)(CN)— \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; CH_2—CO—O— \end{array}$$

ist. Derbe Krystalle aus Essigester; F. 204—205°; ll., aufser in A., PAe.; NaOH l. das Lakton unter B. des obigen Dinatriumsalzes, während schwaches Erwärmen mit Sodalsg. zum entsprechenden Mononatriumsalz führt. — Durch Kochen des letzteren mit Jodmethyl und Methylalkohol entsteht anscheinend der Methylester der zu Grunde liegenden Oxysäure; konzentrisch gruppierte, glänzende Täfelchen aus Methylalkohol + Ä.; F. 156°; giebt eine Na- und Cu-Verb., zeigt aber keine $FeCl_3$-Rk.; reagiert mit Hydroxylamin unter B. eines Oxims, das sich aus verd. A. in derben, konzentrisch gruppierten Nadeln abscheidet, die sich bei 170° bräunen und bei 179—180° zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 966—71. 9/4. [28/3.] I. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.) STELZNER.

P. Petrenko-Kritschenko und **P. Kasanezky**, *Zur Kenntnis der Ketoxime.* Die Fähigkeit, mit ihren Lösungsmitteln Doppelverbindungen einzugehen, ist nicht nur den Tetrahydropyronoximen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1744; **33**. 744; C. **99**. II. 186; **1900**. I. 868), sondern auch zahlreichen anderen Ketoximen eigen. Diese Doppelverbb. sind im allgemeinen wenig beständig, d. h. sie verwittern leicht, und der F. ist demzufolge von der Art des Erhitzens stark abhängig. Fast immer sieden die Verbb. der Oxime mit hochsdd. Solvenzien niedriger als die Oxime, während die Doppelverbb. mit niedrigsdd. Lösungsmitteln den F. der Oxime zeigen. — Analysiert wurden folgende Substanzen: *Doppelverbb. des β-Benzildioxims*, $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. Die Verb. $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_2H_5\cdot OH$ haben V. MEYER und AUWERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 712; C. **89**. I. 582) bereits beschrieben, die Vff. erhielten die Verbb. mit *Äthylenglykol*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 1^1/_2C_2H_6O_2$, mit *Glycerin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + {}^1/_2C_3H_8O_3$, mit *Benzol*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_6H_6$, mit *Essigsäure*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 1^1/_2C_2H_4O_2$, mit *Anilin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 2C_6H_7N$, mit *Pyridin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 2C_5H_5N$, und mit *Aceton*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_3H_6O$. — *Doppelverbb. des Ketooxytriphenyltetrahydrobenzoloxims*, $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH—C(:N\cdot OH)—CH \\ C_6H_5\cdot C(OH)—C(C_6H_5):CH \end{array}$. Die von SMITH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 67; C. **93**. I. 387) für das Oxim selbst gehaltene Substanz ist dessen Doppelverb. mit *Alkohol*, $C_{24}H_{21}O_2N + C_2H_6O$. — Folgende Körper haben

die Vff. neu dargestellt: Doppelverb. mit *Glycerin*, $C_{24}H_{21}O_2N + 1^1/_2 C_3H_8O_3$, mit *Essigsäure*, $C_{24}H_{21}O_2N + 3C_2H_4O_2$, mit *Anilin*, $C_{24}H_{21}O_2N + 2C_6H_7N$, und mit *Aceton*, $C_{24}H_{21}O_2N + 3C_3H_6O$. — Von *Doppelverbb. des Diacetyldioxims*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$, werden diejenigen mit *Pyridin*, $C_4H_8O_2N_2 + 2C_5H_5N$, und mit *Glykol*, $C_4H_8O_2N_2 + {}^1/_2 C_2H_6O_2$, erwähnt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 854—56. 9/4. [21/3.] Universität Odessa.) Stelzner.

M. Konowalow, *Über die Nitrierung des Menthans und des Triäthylmethans*. Das Menthan wird leicht mit einer Salpetersäure von der D. 1,075 bei 110° nitriert. Dabei erhält man 71% des tertiären Nitroprod. und ca. 29% des sekundären und primären, vom letzteren jedoch bedeutend mehr, als vom ersteren. Die Zus. $C_{10}H_{19}NO_2$ wurde durch Analysen ermittelt. — Triäthylmethan nitriert man am besten mit einer HNO_3 von obiger D. bei 120°. Das gewonnene Prod. besteht aus 57% des tertiären und 43% der sekundären Nitroverb. mit einer Beimengung der primären. Die tertiäre Nitroverb. hat einen Kp. 190—191° (743 mm) D_0^0. 0,9623, D_0^{20}. 0,9471, $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{D_0^{20}} = 39{,}437$. Das Gemenge der sekundären und primären Nitroverbb. hat einen Kp. 195—197° (750 mm), eine D_0^0. 0,9603; D_0^{10}. 0,9452; $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{D_0^{20}} =$ 40,065. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 1027—29. 22/3. Moskau. Lab. des Landwirtsch. Inst.) Lutz.

C. Harries, *Über Citronellalacetal*. Das Citronellal läſst sich nach dem Verf. von E. Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 545. 1989; C. **98**. I. 937. II. 773), mit besserer Ausbeute jedoch nach dem von Claisen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1010; C. **98**. I. 1225) acetalisieren. Als z. B. 26 g nach Tiemann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3306; C. **99**. I. 352) über die Natriumbisulfitverb. gereinigter Aldehyd 8 Tage mit salzsaurem Formimidoäther digeriert wurden, erhielt man 27,5 g *Citronellaldimethylacetal*, $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3)_2$; wasserklare, stark lichtbrechende Fl.; $D^{11,5}$. 0,885; Kp_{12-13}. 110—112°; entfärbt Brom in CS_2; addiert HBr. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 857. 9/4. [20/3.] I. Chem. Univ.-Lab. Berlin.) Stelzner.

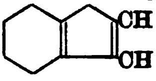
Carlo Bignami u. Giuseppe Testoni, *Über das Petersilienöl*. In den Blättern und Samen von Apium petroselinum findet sich neben Apiol u. dem Glucosid Apiin noch ein dickes Öl, Kp. 277—285°, das von Mourgnes (Recherches chimiques et physiologiques sur quelques principes immédiats du Persil. Paris **1891**) studiert wurde. Vff. haben hellgelbes Petersilienöl von E. Merck, D^{17}. 1,1206, unter gewöhnlichem Druck destilliert, die Fraktionen von 279—285° — bei 290° tritt plötzliche Zers. ein — aufgefangen und dieselben, entgegen Mourgnes, auf Grund von Methoxylbestimmungen als schwer trennbare Gemische verschiedener Körper erkannt. Um ihre Natur aufzuklären, haben Vff. je 3 g der Fraktionen von 277—283° in 300 ccm w. alkalischem W. suspendiert, mit je 750 ccm einer sd. 2%igen Kaliumpermanganatlsg. oxydiert u. dabei nach dem Filtrieren, Einengen, Fällen mit H_2SO_4, Abfiltrieren u. Umkrystallisieren aus Methylalkohol weiſse Nadeln der S. $C_6H_2O_4(OCH_3)$, F. 212°, erhalten, die sie für identisch mit der *Methylenmethylgallussäure* von Roser (Liebig's Ann. **254**. 348) oder der *Myristicinsäure* von Semmler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3818) erklären. Silbersalz dieser S., $C_9H_7O_5Ag$, weiſser, käsiger Nd. In den Mutterlaugen dieser S. fanden sich geringe Mengen der *Apiolsäure*, $C_{10}H_{10}O_6$, weiſse Nadeln, F. 170° statt 175°. Aus der von der Myristicinsäure durch Ansäuern mit H_2SO_4 befreiten Fl. extrahierten Vff. mittels Ä. ein Gemisch von SS., aus dem sie durch Trennung ihrer Barytsalze schlieſslich die *Tetramethylapionolcarbonsäure*, $C_7H_2O_2(OCH_3)_4$, aus PAe. oder CS_2 weiſse, nadelförmige Krystalle, F. 87°, ll. in A., sd. W., Bzl., Aceton, isolierten. Silbersalz, weiſser, käsiger Nd., l. in W. Barytsalz,

$C_{22}H_{26}O_{12}Ba + 2H_2O$, farblose Rhomboëder. Die Konstitution dieser S. ergiebt sich aus ihrer leichten Überführbarkeit in das *Tetramethylapionol* von CIAMICIAN und SILBER (Gaz. chim. ital. **20**. 44), $C_6H_2(OCH_3)_4$, farblose Krystalle, F. 89°. Aus den Mutterlaugen der Tetramethylapionolcarbonsäure gewannen Vff. noch eine Säure $C_7H_3O_2(OCH_3)_3$, aus sd. W. glänzende Krystalle, F. 168°, die sie für identisch mit der *Trimethylgallussäure* von W. WILL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2023) oder der *Methylsyringasäure* von KÖRNER (Gaz. chim. ital. **18**. 216), resp. dem von LAIRE u. TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2019) beschriebenen Oxydationsprodukt des *Methyliridols* erklären.

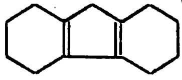
Verschiedene Verss., aus dem Petersilienöl einen einheitlichen Körper zu isolieren, verliefen ergebnislos. Beim 24-stündigen Erhitzen des Öles mit alkoh. KOH auf dem Wasserbade resultiert anscheinend ein dem ursprünglichen isomeres *Öl* Kp. 289°. Letzteres liefert in Eg.-Lsg. beim vorsichtigen Versetzen mit Brom einen *Körper* $C_{11}H_{10}Br_4O_3$, aus A. farblose Krystalle, F. 162°, während das ursprüngliche Öl ein isomeres *Bromid*, $C_{11}H_{10}Br_4O_3$, weiße Krystalle, F. 131—134° giebt. In beiden Fällen entsteht ein nicht näher untersuchtes *Öl* als Nebenprod. Den beiden Bromiden kommt höchst wahrscheinlich die Konstitution $C_6Br_2(OCH_3)(O_2CH_2)CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$ zu, und besteht das Petersilienöl selbst wohl zu 50% aus einem Körper $C_6H_2(OCH_3)(O_2CH_2)\cdot C_3H_5$, doch läßt sich mit Bestimmtheit bisher nichts über den Charakter der Seitenketten der im Petersilienöl enthaltenen Substanzen aussagen. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 240—53. 31/3. [15/1.] Bologna. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Johannes Thiele, *Über Kondensationsprodukte des Indens und Fluorens.* Wie W. WISLICENUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 771; C. **1900**. I. 864), hat auch der Vf., veranlaßt durch seine Studien über die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe des Komplexes $\cdot\dot{C}:\dot{C}\cdot CH_2\cdot\dot{C}:\dot{C}\cdot$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 666; C. **1900**. I. 807) Inden und Fluoren mit Oxalester kondensiert. Den *Indenoxalester* (I., bezw. tautomere Form) erhielt er durch Zufügen von 5 g käuflichem Inden und 6 g Oxalester zu einer Lsg. von 1 g Na in 20 ccm A., Eingießen der gelben Fl. in W., Ausäthern der Verunreinigungen und Fällen mit SS.; orangerote Nadelaggregate aus Lg.; F. 85°; unl. in W.; ll., außer in PAe.; die alkoh. Lsg. reagiert auf Lakmus deutlich sauer; kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure in saurer oder alkal. Lsg. unter intensiv orange bis roter Färbung. — Mit Ameisensäureester kondensiert sich Inden zu einer orangeroten, alkalilösl., mit Diazobenzolsulfosäure kuppelnden Verb., die wahrscheinlich *Formylinden*, $C_9H_7\cdot CHO$, ist. — Aus Benzaldehyd und Inden erhielt MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1501; C. **95**. II. 444) ein Additionsprod. vom F. 135°; der Vf. fand in den Mutterlaugen dieser Verb. einen in orangeroten

$CH\cdot CO\cdot CO_2C_2H_5$

I. 

$C:CH\cdot C_6H_5$

II. 

Warzen krystallisierenden Körper vom F. 87° auf, der vermutlich *Benzylideninden*, $C_9H_6(:CH\cdot C_6H_5)$, ist. — Nach achttägigem Stehen einer Lsg. von 1 g Na in 50 ccm A. mit 5 g Fluoren und 3 g Benzaldehyd, sowie der zur Lsg. des Ganzen erforderlichen Menge A. schied sich das *Benzalfluoren* (*Phenyldiphenylenäthen*; II.) in großen Krystallen ab; glänzende, fast weiße, ll. Blättchen nach mehrfachem Umkrystallisieren aus A.; F. 76°; in Lsg. oder geschm. deutlich gelb gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 851—53. 9/4. [22/3.] München.) STELZNER.

G. Perrier, *Über die Anthraphenone.* Das von LIPPMANN u. FLEISSNER (Ber. Dtsch. chem Ges. **32**. 2249; C. **99**. II. 717) dargestellte *Anthraphenon*, $C_{14}H_9\cdot CO\cdot C_6H_5$ (gelbe Krystalle, F. 143°) hat der Vf. bereits früher (Thèse inaug., Paris 1896)

als „*Phenylanthranylketon α*" beschrieben; mit dieser Verb. erhielt er gleichzeitig das isomere „*Phenylanthranylketon β*" (weiſse, seidenglänzende Nadeln, F. 75°); die Trennung beider gelang unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit ihrer $AlCl_3$-Doppelverbb. in CS_2. — Aus dem Reaktionsprod. ist inzwischen noch ein drittes Isomeres (weiſse Schüppchen, F. 203°; wl. in A., leichter in Toluol) isoliert worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 816. 9/4. [28/2.] Paris.) STELZNER.

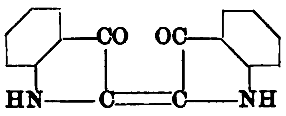
Hermann Pauly und **Carl Boehm**, *Einwirkung von Aminen auf Dibromtriacetonamin.* (II. Mitteilung über Pyrrolin- und Pyrrolidinderivate aus Triacetonamin: vgl. PAULY, ROSSBACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2000; C. **99**. II. 368.) Die Einw. des NH_3 und, wie sich jetzt herausgestellt hat, auch der primären und sekundären Amine auf das Dibromtriacetonamin vollzieht sich im Sinne der Gleichung:

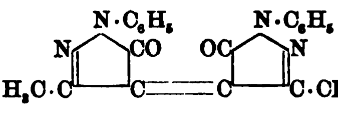
$$\begin{matrix} Br\cdot CH-CO-CH\cdot Br \\ (CH_3)_2C-NH-C(CH_3)_2 \end{matrix} + 3\,NH_2\cdot R =$$

$$\begin{matrix} CH{=\!=}C\cdot CO\cdot NH\cdot R \\ (CH_3)_2C-NH-C(CH_3)_2 \end{matrix} + 2\,NH_2\cdot R,\ HBr.$$

Die Konstitution der neuen Verbb. ergab sich daraus, daſs dieselben beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° quantitativ in die schon l. c. beschriebene *Tetramethylpyrrolincarbonsäure*, $C_8H_{14}N\cdot COOH$, übergingen. — Mit rein aromatischen Aminen wurden aus dem Dibromid nur Schmieren erhalten; mit Trimethylamin bildete sich ein äuſserst leicht verharzender Körper, dessen Dämpfe den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan weinrot färbten. — Bei der Darst. der Amide verfährt man so, daſs man bei gewöhnlicher Temperatur Dibromtriacetonaminbromhydrat so lange in die 25—33%ige wss. Lsg. des Amins einträgt, als es sich noch löst; durch allmähliches Zugeben von Alkali setzt man den an NH_3 sich bindenden Teil der Basen immer wieder in Freiheit. — *Tetramethylpyrrolidincarbonsäuremethylamid*, $C_8H_{14}N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. Erstarrt bei 80°; Kp_{10}. 150°; liefert mit CH_3J in Methylalkohol das Jodhydrat einer aus Lg. in seidenglänzenden Nadeln vom F. 108—109° krystallisierenden Base, welche offenbar das *N-Methyltetramethylpyrrolincarbonsäuremethylamid*, $\begin{matrix} CH{=\!=}C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2C-N(CH_3)-C(CH_3)_2 \end{matrix}$, ist und in geringer Menge auch aus dem K-Salz des N-Methyltetramethylpyrrolincarbonsäureamids und CH_3J in abs. Ä. entsteht. — *Tetramethylpyrrolincarbonsäurebenzylamid*, $C_8H_{14}N:CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Rhombische Täfelchen aus W., die über Schwefelsäure verwittern u. bei 71° schm. — *Dimethylamid*, $C_8H_{14}N\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. Kp_{15}. 125°; erstarrt bei 45° zu zentrisch angeordneten Nadeln. — *Piperidid*, $C_8H_{14}N\cdot CO\cdot NC_5H_{10}$. Kp_{19}. 170°; erstarrt bei 70° zu zentrisch angeordneten Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 919—23. 9/4. [28/3.] Prof. NIETZKI's Lab. f. organ. Chemie. Basel.) STELZNER.

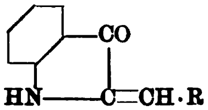
J. Tambor, *Über einige Indogenide der Pyrazolreihe.* Nach KOSTANECKI und KESSELKAUL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1890; C. **96**. II. 485) ist als Chromophor des Indigos (I.) die Atomgruppierung ·CO·C : C·CO· anzusehen, welche sich auch im Pyrazolblau (II.) findet (KNORR, LIEBIG's Ann. **238**. 172; C. **87**. 895). — Wie

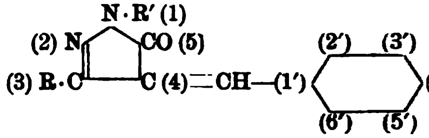
I. 

II. 

bekannt, vereinigt sich das ψ-Indoxyl mit Aldehyden und Ketonen zu gelb bis rot gefärbten „Indogeniden der Indigoreihe" (III.), denen die von KNORR (l. c.) aus

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon bereiteten analogen „Indogenide der Pyrazolreihe“ vom Typus IV. in ihren Eigenschaften durchaus entsprechen. — Wie der Vf. nun ge-

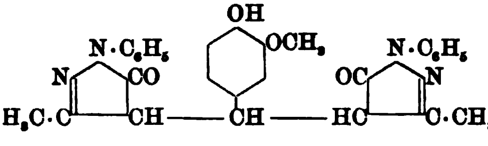
III. 

IV. 

funden hat, erhält man Substanzen von weit stärkerem Farbcharakter als die letztgenannten, wenn man das erwähnte Pyrazolon, das im Folgenden kurz als *t*(echnisches) -Pyrazolon bezeichnet ist, mit Oxyaldehyden, bezw. deren Alkyläthern, welche im allgemeinen glatter reagieren, kondensiert.

Mit **Ernst**. Durch 5—10 Minuten währendes Erhitzen von *t*-Pyrazolon mit o-Äthoxybenzaldehyd auf 135° entsteht das *2'-Äthoxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolon*, $(CH_3)(C_6H_5)C_3ON_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$; orangerote Nadeln aus A.; F. 142°; Lösung in konz. Schwefelsäure karmoisinrot. — Die analoge *3'-Äthoxyverbindung*, $C_{19}H_{18}O_2N_2$, aus m-Äthoxybenzaldehyd, scheidet sich aus A. in orangeroten Prismen vom F. 107° ab; Lsg. in Schwefelsäure braun, nach Wasserzusatz gelb. — *4'-Äthoxyverbindung*, aus p-Äthoxybenzaldehyd; orangerote Nadeln aus Essigsäure; F. 130°. — Durch Kondensation von *t*-Pyrazolon mit Anisaldehyd, $(CH_3O)^4 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, entsteht neben dem zu erwartenden *4'-Methoxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolon*, $(CH_3)(C_6H_5)C_3ON_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (orangerote Nadeln aus A.; F. 128,5°; Lsg. in Schwefelsäure gelb), noch in geringer Menge ein weißer, in k. Bzl. wl. Körper, der aus A. in Nädelchen vom F. 148° krystallisiert. — *4'-Oxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolon*, $(CH_3)(C_6H_5)C_3ON_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus p-Oxybenzaldehyd und *t*-Pyrazolon; orangegelbe Nadeln aus A.; F. 226°; Lsg. in konz. Schwefelsäure grüngelb. — Acetylverb., $C_{19}H_{16}O_3N_2$. Hellrote Nadeln aus Ä.; F. 137°.

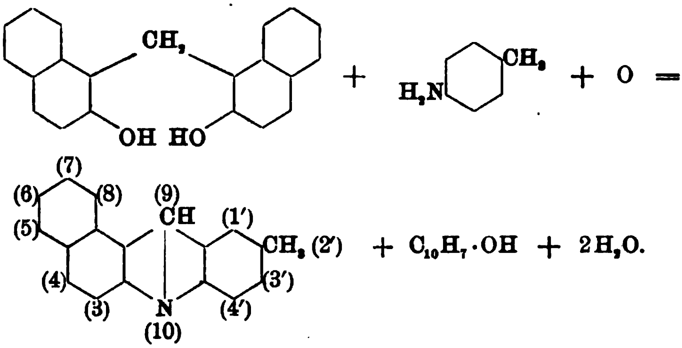
Mit **Liciński**. Durch Erhitzen molekularer Mengen *t*-Pyrazolon und Vanillin, $C_6H_3(OCH_3)^3(OH)^4 \cdot CHO$, auf 140° entsteht der *3',4'-Dioxybenzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-methyläther*, $(CH_3)(C_6H_5)C_3ON_2 : CH \cdot C_6H_3(OH)(OCH_3)$; ziegelrote Blättchen aus A.; glänzende, rote Prismen aus Ä.; F. 169°; Lösung in konz. Schwefelsäure rot. — Acetylverb., $C_{20}H_{18}O_4N_2$. Ziegelrote, seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 143—144°. — Durch Kochen mit CH_3J in methylalkoh.-alkal. Lsg. geht die Verb. in den *3',4'-Dioxybenzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3',4'-dimethyläther* (*Veratralmethylphenylpyrazolon*), $(CH_3)(C_6H_5)C_3ON_2 : CH \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$, über; seidenglänzende, rote Nadeln aus Holzgeist; F. 160°; Lsg. in Schwefelsäure orangerot. — Kondensiert man 2 Mol. *t*-Pyrazolon mit 1 Mol. Vanillin, so bildet sich ein Gemisch des bei 169° schm. Äthers mit dem *3',4'-Dioxybenzalbis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-methyläther* (V.); fast weiße, rosettenförmig gruppierte Nadeln, die bei 205° er-

V. 

weichen und bei 209° schm.; wl. in A.; unl. in Ä.; Lsg. in konz. Schwefelsäure orangerot; geht durch kurzes Erhitzen mit Vanillin auf 140° in den oben erwähnten, bei 169° schm. Körper über, welcher seinerseits durch Erhitzen mit *t*-Pyrazolon die Verb. V. zurückliefert. — *3',4'-Dioxybenzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3',4'-methylenäther*, $(CH_3)(C_6H_5)C_3ON_2 : CH \cdot C_6H_3 {<}^{O}_{O}{>} CH_2$, aus äquimolekularen Mengen Me-

thylphenylpyrazolon und Piperonal, $C_6H_3(CHO)^1(<{}^{O}_{O}>CH_2)^{3,4}$, bei 130—140°; glänzende, ziegelrote Nadeln aus Eg. oder A.; F. 166—167°; Lsg. in konz. Schwefelsäure intensiv rot. — Dagegen wird der *3',4'-Dioxybenzalbis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3',4'-methylenäther*, $[(CH_3)(C_6H_5)C_3HON_2]_2 \cdot CH \cdot C_6H_3<{}^{O}_{O}>CH_2$, durch 5 Min. langes Erhitzen von 2 Mol.-Gew. *t*-Pyrazolon mit 1 Mol.-Gew. Piperonal auf 120° gewonnen; weiße Nädelchen aus A.; F. 143° unter Gasentw.; Lsg. in konz. Schwefelsäure rötlichgelb. — *4-Furfural-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $(CH_3)(C_6H_5)C_3ON_2 : CH \cdot C_4H_3O$, bildet sich beim Erwärmen von *t*-Pyrazolon mit Furfurol, $C_4H_3O \cdot CHO$; violette Nadeln aus A.; F. 111—112°; die schwarzbraune Lsg. in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von W. grün, dann violett u. schließlich schwach blau. — Durch sechsstündiges Erhitzen mit *t*-Pyrazolon in A. geht die Verb. in *4-Furfuralbis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_4H_3O \cdot CH[C_3HON_2(CH_3)(C_6H_5)]_2$, über; schwach bräunliche Prismen, die mit ihren Spitzen zu Rosetten vereinigt sind; konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle blau und erzeugt eine grüne, später gelbgrüne Lösung; beim Kochen mit Furfurol entsteht das 4-Furfural-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon vom F. 111—112°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 864—71. 9/4. [26/3.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

F. Ullmann u. **E. Naef**, *Über Synthesen in der Naphtakridinreihe. I. 2'-Methyl-1,2-naphtakridin.* Da *β*-Dinaphtol, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, mit NH_3 Dinaphtocarbazol und mit Anilin das zugehörige N-Phenylderivat liefert (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2173), so erwarteten die Vff., daß aus dem *β,β*-Dioxydinaphtylmethan, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, die entsprechenden Hydroakridine erhältlich sein würden. Als jedoch das *β,β*-Dioxydinaphtylmethan mit salzsaurem Anilin erhitzt wurde, bildeten sich *Dinaphtoxanthen*, $C_{10}H_6<{}^{CH_2}_{O}>C_{10}H_6$, und *Diphenyldiaminodinaphtylmethan*, $(C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6)_2 \cdot CH_2$ (vgl. DRP. 75755). — Beim Ersatz des Anilinsalzes durch p-Toluidinchlorhydrat nahm die Rk. jedoch einen ganz anderen Verlauf; unter Abspaltung von *β*-Naphtol entstand als Hauptprod. 2'-Methylnaphtakridin:



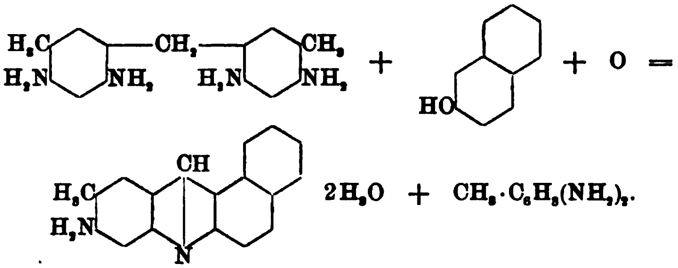
Das gleiche Methylnaphtakridin wurde auch aus einem Gemenge von *β*-Naphtol, p-Toluidin und Formaldehyd (Trioxymethylen), sowie bei der Einw. von *β*-Naphtol auf Methylendi-p-tolylimid, $CH_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, oder Anhydroformaldehyd-p-toluidin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH_2$, gewonnen. — Trägt man in ein auf 120° erwärmtes Gemisch von 3,5 Teilen salzsaurem p-Toluidin und 1 Teil p-Toluidin portionsweise 5 Teile Dioxydinaphtylmethan ein und erhitzt langsam auf 150—160°, schließlich nach einer halben Stunde auf 200—220°, so entweicht Wasserdampf, und die Masse färbt sich intensiv gelbrot. Aus der alkalisch gemachten Schmelze wird das p-Toluidin abgeblasen; beim Erkalten scheidet sich dann das Akridin neben geringen Mengen des Dihydroproduktes ab, während das *β*-Naphtol gelöst bleibt. —

Zur Darstellung des Methylnaphtakridins empfiehlt es sich, in ein auf 150° erhitztes Gemisch von 14,4 g β-Naphtol und 10,7 g p-Toluidin 4 g Trioxymethylen einzutragen, dann die Temperatur langsam auf 200° zu steigern und zuletzt noch ca. 20 Minuten bei 220—230° zu erhalten. — Für die Gewinnung des Dihydroakridins ist es dagegen vorteilhafter, in 10 g auf 120° erwärmtes β-Naphtol 10 g Methylendi-p-tolyldiimid (Eberhardt, Welter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1808; C. **94**. II. 370) einzutragen und dann auf 180—200° weiter zu erhitzen. — Läfst man β-Naphtol auf Anhydroformaldehyd-p-toluidin bei 110° und später noch kurze Zeit bei 200° einwirken, so erhält man, neben Methylnaphtakridin und Hydromethylnaphtakridin, eine gelbe, in A. unl. *Verbindung* $C_{28}H_{21}ON$ von basischem Charakter, welche gegen 280° schm. und bei der Dest. in Methylnaphtakridin und β-Naphtol zerfällt.

2'-Methyl-1,2-Naphtakridin, $C_{18}H_{13}N$. Sternförmig gruppierte Nadeln aus wenig Bzl. und Lg.; F. 158°; Kp. 460°; l. in h. A., Ä., Aceton, $CHCl_3$; die alkoh. Lsg. fluoresziert intensiv blau, die Lsgg. in konz. Schwefelsäure und Eg. dagegen blaugrün; die Salze sind gelb gefärbt und werden von W. teilweise dissociiert. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{13}N \cdot HCl$. Gelbe Nadeln; wl. in W.; ll. in A. mit gelber Farbe und blaugrüner Fluoreszenz. — Nitrat, $C_{18}H_{13}N \cdot HNO_3$. Unl. in verd. Salpetersäure; l. in ca. 150 Tln. W. — Pikrat. Gelbes, fast unl. Pulver. — Trägt man 1 Tl. Base in 10 Tle. rauchender (4 %₀ Anhydrid) Schwefelsäure ein, so färbt sich die S. braungelb und fluoresziert stark blaugrün; die völlig ammoniaklöslich gewordene Fl. scheidet beim Eingiefsen in W. die *2-Methylnaphtakridinmonosulfosäure*, $C_{18}H_{12}N \cdot SO_3H$, als mattgelbes, in h. W. unl., in A. wl. und in Alkalien farblos l. Pulver ab. — *2-Methylhydronaphtakridin*, $C_{10}H_6<{CH_2 \atop NH}>C_6H_3 \cdot CH_3$. Weifse Nadeln aus Bzl.; F. 190 bis 193,5°; ll. in h. Bzl.; fast unl. in k. Bzl., wl. in A., Aceton, Ä., $CHCl_3$; in verdd. SS. erst bei längerem Kochen unter Oxydation zum Methylnaphtakridin l.; reduziert h. alkoh.-ammoniak. Ag-Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 905—12. 9/4. [23/3.] Univ.-Lab. Genf.) Stelzner.

F. Ullmann und **E. Naef**, *Über Synthesen in der Akridinreihe.* II. *2'-Methyl-3'-amino-1,2-naphtakridin.* Die Rk. vollzieht sich nach den im voranstehenden Ref. beschriebenen Methoden, wenn man das p-Toluidin durch *m-Toluylendiamin*, $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)_2^{2,4}$, ersetzt. Erhitzt man ein Gemisch von 2 Tln. Dioxydinaphtylmethan mit 1 Tl. m-Toluylendiamin und 1 Tl. salzsaurem m-Toluylendiamin langsam auf 160° u. zuletzt noch kurze Zeit auf 200°, so scheidet die mit A. vermischte Schmelze beim Erkalten die Leukoverb. (F. ca. 195°) ab, während NaOH aus der Mutterlauge das 2'-Methyl-3'-amino-1',2-naphtakridin als braungelbe M. fällt. — Die Einw. des Trioxymethylens vollzieht sich am glattesten, wenn man 1 g desselben in ein auf 150° erhitztes Gemisch um je 5 g β-Naphtol und m-Toluylendiamin einträgt und dann die Temperatur noch kurze Zeit auf 200° erhält. — Die *Einw. von Formaldehyd auf m-Toluylendiamin* ergiebt in neutraler wss. oder alkoh. Lsg. *Anhydroformaldehyd-m-toluylendiamin*, $(CH_3)(NH_2)C_6H_3 \cdot N:CH_2$, schwach gefärbtes Pulver, das unscharf zwischen 150 und 180° schm., unl. in W., A., Bzl., sll. in $CHCl_3$ und verdünnten Säuren. Dafs diese schon von Schiff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2130; C. **91**. II. 471) beschriebene Verbindung nicht, wie Tebisse (Chem.-Ztg. **23**. 286) angenommen hat, das isomere Anhydrid des Diaminotolylalkohols, $(CH_3)(NH_2) \cdot C_6H_2<{CH_2 \atop NH}$, ist, folgt daraus, dafs in ihr nach der Tollens'schen Phloroglucinsalzsäuremethode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2841; C. **99**. II. 1035) eine Methylengruppe nachweisbar war. — In schwefelsaurer Lsg. kondensieren sich Formaldehyd u. m-Toluylendiamin dagegen zum *Tetraaminoditolylmethan*, $CH_2[C_6H_2(CH_3)^1(NH_2)_2^{2,4}]_2$, dessen Sulfat in silberglänzenden Blättchen ausfällt. Die freie Base scheidet sich aus

viel W. in lanzettförmigen Blättchen ab; F. 203—204° unter Bräunung; swl. in A., Toluol, W. — Erhitzt man 2,8 Tle. β-Naphtol mit 0,8 Tln. Na-Acetat und 1,4 Tln. Anhydroformaldehyd-m-toluylendiamin langsam auf 160—180°, so erhält man das Dihydroakridin recht glatt; nebenher entsteht nur in äufserst geringer Menge ein in A. wl. Körper vom F. 210°. — Trägt man in 20 Tln. auf 150° erwärmtes β-Naphtol portionsweise 20 Tle. Tetraaminoditolylmethan ein und erhitzt zum Schlufs noch $^1/_2$ Stunde auf 180—200°, so erfolgt unter Abspaltung von m-Toluylendiamin die Akridinbildung im Sinne des Schemas:



Das primär entstehende *2'-Methyl-3'-amino-dihydronaphtakridin*, $(NH_2)(CH_3)\cdot C_6H_2<^{CH_2}_{NH}>C_{10}H_6$, krystallisiert aus Bzl. oder Eg. in wenig gefärbten Blättchen vom unscharfen F. 195—198°; fast unl. in w. A., Ä., ll. in h. Benzol, Eisessig; oxydiert sich langsam an der Luft, rascher durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. $FeCl_3$ auf seine Lösungen in verdünnten Säuren. — *2'-Methyl-3'-amino-1,2-naphtakridin*, $C_{18}H_{14}N_2$. Gelbe Nadeln oder dicke, braungelbe, xylolhaltige Krystalle aus Xylol; F. 244° (korr.); ll. in h. A. mit orangegelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz; in Ä., Bzl., Toluol swl. (die gelb gefärbten Fll. fluoreszieren blaugrün); die gelborangen, bezw. gelbgrünen Lsgg. in Eg. und konz. Schwefelsäure zeigen sehr schöne grüne Fluoreszenz und werden durch Verdünnen mit W. gelb; die roten Salze mit Mineralsäuren sind in W. ll. und färben tannierte Baumwolle in orangegelben, sehr klaren Tönen an. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{14}N_2\cdot HCl$. Rote Nadeln aus konz. Salzsäure; in W. mit gelboranger Farbe ll.; die orangerote alkoh. Lsg. fluoresziert intensiv grün. — Pt-Salz. Gelbbrauner, in W. unl. Nd. — Durch 2- bis 3-stünd. Kochen mit 2,3 Tln. Essigsäureanhydrid und 0,5 Tln. entwässertem Na-Acetat giebt die Base eine Monoacetylverb., $C_{20}H_{16}ON_2$; Prismen aus h. Nitrobenzol; F. 320—321° (korr.) unter Bräunung; fast unl. in sd. A., A., Bzl.; die gelben Lsgg. in konz. Schwefelsäure und Eg. fluoreszieren grün; die Verb., welche durch siedende verdd. SS. leicht verseift wird, ist zur Reinigung des rohen 2'-Methyl-3'-aminonaphtakridins sehr geeignet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 912—19. 9/4. [März.] Univ.-Lab. Genf.) Stelzner.

W. G. Schaposchnikow, *Über die Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit dem ersten Isorosindulin.* Vf. benutzt die von Möhlau und Klopfer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2146; C. **99**. II. 649) ausgearbeitete Rk. zwischen Benzhydrolen und *p*-chinoiden Körpern zur Entscheidung, ob obige Rk. auch für Farbderivate von Azobasen gilt, resp. ob Isorosindulin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1600) ortho- oder parachinoiden Bau hat. — 10 g Isorosindulin in A. mit 8,5 g Tetramethyldiaminobenzhydrol ergeben als Kondensationsprod. *Isorosindulintetramethyldiaminodiphenylmethanchlorhydrat:*

$$C_{10}H_6<^{N}_{N}>C_6H_3\cdot NH\cdot CH<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2},$$
$$C_6H_5 \quad Cl$$

M. Henze, *Kondensation von Benzylcyanid mit Fumarsäureester.* Durch Kondensation von Benzylcyanid mit Benzaldehyd erhielt der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3059; C. **1900**. I. 134) das Nitril der symm. Triphenylglutarsäure, welches durch Anlagerung von einem zweiten Mol. Benzylcyanid an aus äquimolekularen Mengen der Reagenzien primär entstandenem Benzylidenbenzylcyanid, $C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_5$, entstanden zu denken ist. — In ähnlicher, wenn auch komplizierterer Weise scheint die Rk. zu verlaufen, wenn man 2 Mol. *Benzylcyanid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$, und 1 Mol. *Fumarsäureester*, $C_2H_5O_2C \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$, mittels Na-Äthylat kondensiert. Man erhält nach dem Ansäuern ein gelbes, auch im Vakuum nicht unzers. destillierbares Öl, dessen alkoh. Lsg. $FeCl_3$ tief violett färbt; erwärmt man das Rohprod. längere Zeit mit Na_2CO_3-Lsg., so fällt beim Erkalten ein wl. pulverförmiges Na-Salz aus, während die Fl. Phenylessigsäure und eine andere S. enthält, welche sich aus W. in rautenförmigen Täfelchen abscheidet, die bei 105° erweichen, bei 115° schm. und sich bei 130—135° unter Gasentw. zers. — Das pulverförmige (Mono-)Na-Salz wandelt sich durch Umkrystallisieren aus W. in atlasglänzende Blättchen, Tafeln oder auch Nädelchen um; mit verd. NaOH übergossen, liefert es eine Lsg., die alsbald unter Abscheidung eines Dinatriumsalzes (büschelförmige Nädelchen aus A.) erstarrt. Durch CO_2 wird das Dinatrium- in das Mononatriumsalz übergeführt, während stärkere SS. es in eine *Verb.* $C_{20}H_{14}O_3N_2$ (?) umwandeln, welche vielleicht ein *Lakton*:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH\text{—}C(C_6H_5)(CN)\text{—}\urcorner \\ \qquad\qquad\qquad\quad\ \ CH_2\text{—}CO\text{—}O\text{———}\lrcorner \end{array}$$

ist. Derbe Krystalle aus Essigester; F. 204—205°; ll., aufser in A., PAe.; NaOH l. das Lakton unter B. des obigen Dinatriumsalzes, während schwaches Erwärmen mit Sodalsg. zum entsprechenden Mononatriumsalz führt. — Durch Kochen des letzteren mit Jodmethyl und Methylalkohol entsteht anscheinend der Methylester der zu Grunde liegenden Oxysäure; konzentrisch gruppierte, glänzende Täfelchen aus Methylalkohol + Ä.; F. 156°; giebt eine Na- und Cu-Verb., zeigt aber keine $FeCl_3$-Rk.; reagiert mit Hydroxylamin unter B. eines Oxims, das sich aus verd. A. in derben, konzentrisch gruppierten Nadeln abscheidet, die sich bei 170° bräunen und bei 179—180° zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 966—71. 9/4. [28/3.] I. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.) STELZNER.

P. Petrenko-Kritschenko und **P. Kasanezky**, *Zur Kenntnis der Ketoxime.* Die Fähigkeit, mit ihren Lösungsmitteln Doppelverbindungen einzugehen, ist nicht nur den Tetrahydropyronoximen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1744; **33**. 744; C. **99**. II. 186; **1900**. I. 868), sondern auch zahlreichen anderen Ketoximen eigen. Diese Doppelverbb. sind im allgemeinen wenig beständig, d. h. sie verwittern leicht, und der F. ist demzufolge von der Art des Erhitzens stark abhängig. Fast immer sieden die Verbb. der Oxime mit hochsdd. Solvenzien niedriger als die Oxime, während die Doppelverbb. mit niedrigsdd. Lösungsmitteln den F. der Oxime zeigen. — Analysiert wurden folgende Substanzen: *Doppelverbb. des β-Benzildioxims*, $C_6H_5 \cdot C(: N \cdot OH) \cdot C(: N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. Die Verb. $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_2H_5 \cdot OH$ haben V. MEYER und AUWERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 712; C. **89**. I. 582) bereits beschrieben, die Vff. erhielten die Verbb. mit *Äthylenglykol*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 1^1/_2 C_2H_6O_2$, mit *Glycerin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + {}^1/_2 C_3H_8O_3$, mit *Benzol*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_6H_6$, mit *Essigsäure*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 1^1/_2 C_2H_4O_2$, mit *Anilin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 2C_6H_7N$, mit *Pyridin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 2C_5H_5N$, und mit *Aceton*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_3H_6O$. — *Doppelverbb. des Ketooxytriphenyltetrahydrobenzoloxims*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH\text{—}C(: N \cdot OH)\text{—}CH \\ C_6H_5 \cdot C(OH)\text{—}C(C_6H_5) : CH \end{array}$$

Die von SMITH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 67; C. **93**. I. 387) für das Oxim selbst gehaltene Substanz ist dessen Doppelverb. mit *Alkohol*, $C_{24}H_{21}O_2N + C_2H_6O$. — Folgende Körper haben

die Vff. neu dargestellt: Doppelverb. mit *Glycerin*, $C_{14}H_{21}O_2N + 1^1/_2 C_3H_8O_3$, mit *Essigsäure*, $C_{14}H_{21}O_2N + 3C_2H_4O_2$, mit *Anilin*, $C_{14}H_{21}O_2N + 2C_6H_7N$, und mit *Aceton*, $C_{14}H_{21}O_2N + 3C_3H_6O$. — Von *Doppelverbb. des Diacetyldioxims*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$, werden diejenigen mit *Pyridin*, $C_4H_8O_2N_2 + 2C_5H_5N$, und mit *Glykol*, $C_4H_8O_2N_2 + ^1/_2 C_2H_6O_2$, erwähnt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 854—56. 9/4. [21/3.] Universität Odessa.) Stelzner.

M. Konowalow, *Über die Nitrierung des Menthans und des Triäthylmethans.* Das Menthan wird leicht mit einer Salpetersäure von der D. 1,075 bei 110° nitriert. Dabei erhält man 71% des tertiären Nitroprod. und ca. 29% des sekundären und primären, vom letzteren jedoch bedeutend mehr, als vom ersteren. Die Zus. $C_{10}H_{19}NO_2$ wurde durch Analysen ermittelt. — Triäthylmethan nitriert man am besten mit einer HNO_3 von obiger D. bei 120°. Das gewonnene Prod. besteht aus 57% des tertiären und 43% der sekundären Nitroverb. mit einer Beimengung der primären. Die tertiäre Nitroverb. hat einen Kp. 190—191° (743 mm) D_0^0. 0,9623, D_0^{20}. 0,9471, $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{D_0^{20}} = 39,437$. Das Gemenge der sekundären und primären Nitroverbb. hat einen Kp. 195—197° (750 mm), eine D_0^0. 0,9603; D_0^{10}. 0,9452; $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{D_0^{20}} =$ 40,065. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 1027—29. 22/3. Moskau. Lab. des Landwirtsch. Inst.) Lutz.

C. Harries, *Über Citronellalacetal.* Das Citronellal läßt sich nach dem Verf. von E. Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 545. 1989; C. **98**. I. 937. II. 773), mit besserer Ausbeute jedoch nach dem von Claisen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1010; C. **98**. I. 1225) acetalisieren. Als z. B. 26 g nach Tiemann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3306; C. **99**. I. 352) über die Natriumbisulfitverb. gereinigter Aldehyd 8 Tage mit salzsaurem Formimidoäther digeriert wurden, erhielt man 27,5 g *Citronellaldimethylacetal*, $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3)_2$; wasserklare, stark lichtbrechende Fl.; $D^{11,5}$. 0,885; Kp_{12-13}. 110—112°; entfärbt Brom in CS_2; addiert HBr. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 857. 9/4. [20/3.] I. Chem. Univ.-Lab. Berlin.) Stelzner.

Carlo Bignami u. **Giuseppe Testoni**, *Über das Petersilienöl.* In den Blättern und Samen von Apium petroselinum findet sich neben Apiol u. dem Glucosid Apiin noch ein dickes Öl, Kp. 277—285°, das von Mourgnes (Recherches chimiques et physiologiques sur quelques principes immédiats du Persil. Paris **1891**) studiert wurde. Vff. haben hellgelbes Petersilienöl von E. Merck, D^{17}. 1,1206, unter gewöhnlichem Druck destilliert, die Fraktionen von 279—285° — bei 290° tritt plötzliche Zers. ein — aufgefangen und dieselben, entgegen Mourgnes, auf Grund von Methoxylbestimmungen als schwer trennbare Gemische verschiedener Körper erkannt. Um ihre Natur aufzuklären, haben Vff. je 3 g der Fraktionen von 277—283° in 300 ccm w. alkalischem W. suspendiert, mit je 750 ccm einer sd. 2%igen Kaliumpermanganatlsg. oxydiert u. dabei nach dem Filtrieren, Einengen, Fällen mit H_2SO_4, Abfiltrieren u. Umkrystallisieren aus Methylalkohol weiße Nadeln der S. $C_8H_5O_4(OCH_3)$, F. 212°, erhalten, die sie für identisch mit der *Methylenmethylgallussäure* von Roser (Liebig's Ann. **254**. 348) oder der *Myristicinsäure* von Semmler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3818) erklären. Silbersalz dieser S., $C_9H_7O_5Ag$, weißer, käsiger Nd. In den Mutterlaugen dieser S. fanden sich geringe Mengen der *Apiolsäure*, $C_{10}H_{10}O_6$, weiße Nadeln, F. 170° statt 175°. Aus der von der Myristicinsäure durch Ansäuern mit H_2SO_4 befreiten Fl. extrahierten Vff. mittels Ä. ein Gemisch von SS., aus dem sie durch Trennung ihrer Barytsalze schließlich die *Tetramethylapionolcarbonsäure*, $C_7H_2O_2(OCH_3)_4$, aus PAe. oder CS_2 weiße, nadelförmige Krystalle, F. 87°, ll. in A., sd. W., Bzl., Aceton, isolierten. Silbersalz, weißer, käsiger Nd., l. in W. Barytsalz,

ändert. Ein Vergleich des Verhaltens der Proben ergiebt, daſs bei einem hohen Caseïn- und Milchzuckergehalt die Butter schneller u. heftiger ranzig wird. Da die sterile Butter, die sich als haltbar erwies, auch einen hohen Caseïn- u. Milchzuckergehalt enthielt, so bleibt für das Zustandekommen des Ranzigwerdens keine andere Erklärung übrig, als daſs es eben Mikroorganismen oder Fermente (Enzyme) sind, welche diese Veränderungen hervorrufen.

III. Einfluſs des Sauerstoffs und des Lichtes auf das Ranzigwerden. Das Licht spielt dabei keine beachtenswerte Rolle, wohl aber könnte man aus den Verss. schlieſsen, daſs der Luftsauerstoff daran beteiligt sei. Jedenfalls wird den anaëroben Bakterien kaum eine Bedeutung beim Ranzigwerden zukommen, da bei Luftabschluſs sich die Butter fast sieben Wochen, ohne wesentliche Veränderung zu zeigen, hielt. Duclaux schrieb dem Sonnenlichte eine bedeutende Rolle beim Ranzigwerden zu; nach den Beobachtungen des Vf.'s bestätigen sich diese Angaben nicht. Der Umstand, daſs die Butter an der Sonne eine sehr schlechte Beschaffenheit annimmt, mag Duclaux veranlaſst haben, zu glauben, die Butter werde an der Sonne sehr schnell ranzig. Ebenso ist die von anderer Seite ausgesprochene Vermutung, daſs die aus dem Milchzucker durch Mikrobenthätigkeit entstandene Milchsäure zersetzend auf die Butter einwirken soll, nicht zutreffend, denn Milchsäure (2%) verzögert das Ranzigwerden, wie ein direkter Versuch zeigte.

IV. Einfluſs der Mikroorganismen und Fermente auf das Ranzigwerden der Butter. Um diese Faktoren zu studieren, untersuchte Vf.: 1. den Zusatz von Antiseptica zur Butter. Er kam hierbei zu ähnlichen Resultaten, wie Klecki. 1% Kochsalzzusatz bewirkte, daſs die Butter, welche ohne diesen Zusatz nach 12 Tagen starkes Ranzigsein aufwies, nach dieser Zeit nur schwach ranzig wurde; die Probe mit 6% Kochsalz brauchte ca. 6 Wochen bis zum Ranzigwerden. 1 und 5% Salicylsäure stellte die Säureproduktion sofort ein; die Butter behielt ihr Aroma. Auch hier konnte der Luftsauerstoff nicht als Ursache des Ranzigwerdens gelten, denn die Butter mit Salicylsäure veränderte sich nicht, obwohl Luftzutritt zu ihr stattfand. Man kann daher als Ursache des Ranzigwerdens nur Mikroben oder Fermentwirkung annehmen. — 2. Sterile Butter wurde mit ranziger infiziert. Die sterile Butter wurde aus sterilisiertem Rahm gewonnen (Sterilrahmbutter). Die infizierte Butter war schon nach 6 Tagen ranzig, die nicht geimpfte Kontrolle dagegen blieb unverändert. Der Ansicht Soxhlet's, wonach Butterfett auch für sich ranzig wird, vermag Vf. nicht beizutreten, denn Butterfett, mit ranziger Butter infiziert, verhielt sich gerade so, wie nicht infiziertes, es wurde nach einiger Zeit talgig, zeigte aber absolut keine Spur von einem ranzigen Geruch. — 3. Für das Zustandekommen des Ranzigwerdens der geimpften Sterilrahmbutter können zwei Möglichkeiten in Betracht kommen: a) die in der zur Impfung benutzten ranzigen Butter vorhandenen Mikroorganismen, b) die ebenfalls in dieser Butter vorhandenen Enzyme. Um die Einw. der Reinkulturen auf Butter festzustellen, isolierte Vf. die in ranziger Butter am häufigsten vorkommenden Mikroorganismen u. benutzte die Reinkulturen derselben zur Impfung auf Butter. (Schluſs folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 6. 166—76. Hildesheim. Hyg. Inst. Gieſsen.) Proskauer.

R. Reinmann, *Untersuchungen über die Ursachen des Ranzigwerdens der Butter.* (Schluſs von vorst. Ref.) Von den vom Vf. angewandten Bakterien, Schimmelpilzen u. Hefen war nicht eine einzige im stande, die Butter ranzig zu machen. Die Sterilrahmbutter beeinfluſsten der Bac. fluoresc. liquef., Streptothrix alba und ein Sproſspilz in ungünstiger Weise, indem sie dieselbe säuerten, ihr einen widerlichen Geruch verliehen, sie aber nicht ranzig machten. Coliähnliche Bacillen und Mucor verliehen der Butter einen Erdbeer-, bezw. Bittermandelölgeruch. Microc. acidi lactici u. Bac. acidi lactici bewirkten keine starke Zunahme an S., dagegen wohl das Oidium

lactis. Sterilrahmbutter, die mit einem Bakteriengemisch aus Rahm geimpft worden war, zeigte zwar nach 4 Wochen einen etwas ranzigen Geruch, doch macht Vf. dafür nicht die zugeimpften Bakterien verantwortlich. Dagegen wurde Sterilrahmbutter nach Impfen mit ranziger Butter in kurzer Zeit ranzig. Die Erreger des Ranzigwerdens müssen daher in der ranzigen Butter vorhanden sein.

Die Resultate werden vom Vf. schliefslich in folgenden Sätzen zusammengefaſst: 1. Die Menge der in der Butter sich bildenden freien SS. steht mit dem ranzigen Geschmack und Geruch in keiner Beziehung. — 2. Ein hoher Gehalt der Butter an Caseïn und Milchzucker beschleunigt sehr das Ranzigwerden. — 3. Dem Luftsauerstoff kommt beim Ranzigwerden der Butter direkt nicht jene Bedeutung zu, die ihm von anderer Seite beigelegt wurde, da „Sterilrahmbutter" auch bei freiem Luftzutritt nicht ranzig wird. — 4. Das Licht spielt beim Ranzigwerden anscheinend überhaupt keine Rolle. — 5. Die aus sterilisiertem Rahm hergestellte Butter wird unter gewöhnlichen Umständen nicht ranzig. Man kann sie aber in wenigen Tagen ranzig machen durch Zukneten einer sehr geringen Menge ranziger Butter. — 6. Die Frage, ob das Ranzigwerden der Butter durch Mikroorganismen oder Fermente bedingt wird, ist zur Zeit nicht zu entscheiden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 209—14. 31/3. [Dez. 1899.] Hildesheim. Hyg. Inst. Gieſsen.) PROSKAUER.

A. Zega, *Manur.* Im Piroter Kreise an der serbisch-bulgarischen Grenze wird von den dort eingewanderten Kuzo-Vlassen unter obiger Benennung ein Käse erzeugt von hohem Fettgehalt, weiſser, glatter Schnittfläche ohne Löcher, etwas süſslichem Geschmack, keinem eigentlich charakteristischen Geruch. Die zu verkäsende Kuh- oder Schafmilch wird zum Sieden erhitzt, abkühlen gelassen, mit einer Mischung von Buttermilch und frisch abgelaufenen Molken und etwas Labessenz gelabt. Der Käseteig wird in die Tücher gehoben, die Molke abgezogen, der Käse leicht gesalzen, in weckenförmige Brote geknetet, getrocknet und so in den Handel gebracht.

Die Zus. zweier Proben war 22,40—23,13% W., 17,35—16,80% Stickstoffsubstanz, 52,86—51,22% Fett, 3,41—4,32% Kohlehydrate, 4,48—4,53% Asche, 3,26 bis 3,40% Kochsalz. (Chem.-Ztg. **24**. 264. 28/3. Königl. serb. Staatslaboratorium zu Belgrad.) WOY.

F. Wirthle, *Über den Zinngehalt von Fleischkonserven, sowie einige Bemerkungen über die Zinnbestimmung und über die Verbindungsform, in welcher das Zinn in Fleischkonserven vorkommen kann.* Vf. hat verschiedene Fleischkonserven in Weiſsblechbüchsen, welche 1—5 Jahre lang aufbewahrt waren, auf ihren Zinngehalt geprüft. Derselbe ging im Fleische von 0,0029—0,0094%, in der Brühe von 0,0011 bis 0,0036%. In einer stark angegriffenen, 2 Jahre alten Büchse mit Filet, enthielt das Fleisch 0,0106% Zinn, in einer sehr stark angegriffenen 5 Jahre alten Büchse Rindfleisch, das Fleisch 0,0325%, die Brühe 0,014% Zinn (vergl. GÜNTHER S. 512). Die Innenflächen der Büchsen waren fast ausschlieſslich an den Stellen korrodiert, welche mit dem Fett in Berührung kamen, während die Stellen, an denen der Leim gelagert war, sich blank erwiesen. Der in der erwähnten, sehr stark korrodierten Büchse enthaltene Belag bestand aus basischem Zinnchlorür, welches unter Einw. des in den Konserven enthaltenen NaCl entstanden sein muſs. In einer anderen Büchse bestand der Belag aus Schwefelzinn.

Zur Zerstörung der organischen Substanz miſslangen die Verss., das Fleisch durch Kaliumchlorat und Salzsäure zu oxydieren. Bei der Methode HALENKE (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 128; C. **99**. I. 551) würden für 120 g Fleisch ca. 400 ccm Schwefelsäure nötig gewesen sein. Vf. hat schlieſslich das von LEHMANN empfohlene Verf. (Arch. Hyg. **24**. 1; C. **95**. I. 541) mit gutem Erfolge benutzt. 120 g Fleisch werden in einer 1 l haltenden Porzellanschale mit 5 ccm konz. Schwefelsäure gemischt und auf einer Asbestplatte unter bisweiligem Umrühren erhitzt. Von Zeit

zu Zeit setzt man unter weiterem Erhitzen und Umrühren kleine Mengen Schwefelsäure hinzu, im ganzen 15—20 ccm, wobei die sich an die Schale festsetzende M. mit einem Spatel losgelöst wird. Nach 4—5 Stunden erhält man eine poröse Kohle, welche zerrieben und in einem Porzellantiegel verascht wird. Man schmilzt sie mit Soda und Salpeter zu einem ruhigen Flufs, leitet in die wss. Lsg. CO_2 ein, filtriert den Nd. ab, verascht ihn und erhitzt mit KCN in bedecktem Tiegel bis zur dunklen Rotglut. Das abfiltrierte metallische Zinn und Eisen löst man in HCl, fällt das Zinn als Schwefelzinn und wägt es als SnO_2. (Chem.-Ztg. **24**. 263. 28/3.) Woy.

R. Scherpe, *Zur chemischen Veränderung des Roggens und Weizens beim Schimmeln.* Erwiderung auf Dietrich (S. 683). Vf. hat die angeführte Arbeit sehr wohl gekannt, glaubte sie aber nicht heranziehen zu müssen, da Getreide, Mehl und Brot in chemischer Hinsicht, insbesondere als Nährboden von Mikroorganismen nicht gleichartig sind, der Gegenstand seiner Unters. aber nur das Verhalten völlig gesunden und noch in keiner Weise veränderten Getreides beim Schimmeln war. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 166—67. März. Kaiserl. Gesundheitsamt.) Woy.

Robert Heinze, *Fälschungen in Deutschland. Bericht über die Thätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1898.* (C. **99**. I. 235.) Von 1781 im Jahre 1898 untersuchten Proben wurden 509 = 33 % beanstandet. Vf. führt die Erhöhung der Beanstandungen darauf zurück, dafs die Polizeiorgane durch das Amt besser instruiert werden u. mit Hilfe einfacher App. u. Vorprüfungsrkk. in den Stand gesetzt sind, verdächtige Proben auszusondern. *Butter.* Von 218 amtlich eingelieferten Butterproben war keine mit fremden Fetten verfälscht, von 21 seitens Privater eingesandten Proben waren es 4. Bei der Lieferung für städtische Institute wird eine Butter von mindestens 80 % Fettgehalt, höchstens 3 % NaCl u. einem 5°, bei Kochbutter 6° nicht übersteigenden Säuregehalt verlangt. Die Butter mufs sich 6 Tage lang gut halten. *Margarine.* Es scheint, als ob zwar die Margarinefabrikanten immer den vorgeschriebenen Zusatz von 10 % Sesamöl geben, sich aber nicht jedesmal versichern, ob das verwendete Öl auch die verlangte Reaktionsfähigkeit hat. Der von Soltsien erhobene Einwand, in alter Margarine gebe Sesamöl mit Furfurol keine Rötung mehr, ist praktisch deshalb unwesentlich, weil alte und ranzige Margarine, sowie Gemische von Butter mit solcher wegen ihres schlechten Geschmackes einfach unverkäuflich sind. *Essig.* Von 104 Proben erwiesen sich 69 als gewöhnlicher Essig, davon hatten 35 weniger als 3,5 % Essigsäure. 11 Proben waren durch Essigaale verdorben. Vf. stellt für den Verkehr mit Essig folgende Forderungen auf: Für Genufszwecke bestimmter Essig kann als gewöhnlicher Essig mit mindestens 3,5 Gewichtsproz., als Einmacheessig mit mindestens 5 %, als Essigsprit mit mindesten 7 % Essigsäure geführt werden. Der Essig mufs durchsichtig u. klar sein, frei von Essigaalen, giftigen metallischen Verbb., scharf schmeckenden organischen Substanzen, Teerprodd., freien Mineralsäuren und Konservierungsmitteln. Zum Verdünnen darf nur reines W. genommen werden. Als Weinessig verkaufter Essig mufs mindestens 5 Gewichtsproz. Essigsäure, 0,4 g Extrakt in 100 ccm u. 20 Volumproz. Wein enthalten. Essigessenz mit einem 18 % übersteigenden Essigsäuregehalte darf nur in verschlossenen Flaschen mit einer deutlichen Bezeichnung: „Nicht unverdünnt zu genießen! Vorsicht bei der Aufbewahrung!" feil gehalten werden. *Fleisch.* Von 15 Proben Hackfleisch enthielten 8 Proben 0,014—0,218 % SO_2, wofür in 8 Fällen Freiheits-, in 3 Fällen Geldstrafen verhängt wurden. Eine Probe Pökelfleisch enthielt 3,87 % Borsäure, drei andere 0,68—1,52 %. Auch hier trat Bestrafung ein. Eine amerikanische Pökelrindszunge enthielt 0,17 % Salpeter und 0,68 % Borsäure. Ein Pökelfleisch gleichen Ursprungs 1,16 % Borsäure. *Würstchen.* Von 100 Proben waren 58 künstlich gefärbt, drei enthielten geringe Mengen Borsäure. *Gewürze.* Von 269 Proben wurden 27 beanstandet. 22 Proben gemahlenen Zimmts wurden wegen

zu hohen Sand- u. Aschengehaltes beanstandet, eine derselben hatte 13 % Sand u. 17 % Asche. Eine Zimmtprobe war grob mit Kakaoschalen und Stärke verfälscht. Hierfür trat Bestrafung ein. Von 30 Proben gemahlenen *Safrans* wurden drei beanstandet, zwei wegen zu hohen Sandgehaltes, eine war eine Mischung von Santelholz, Safflorblüten u. durch einen Teerfarbstoff gefärbt. Die Asche von 17 reinen Proben ging nicht über 6,77 % hinaus. *Kaffee.* 29 Proben gemahlenen Kaffees waren unverfälscht. *Kakao und Schokolade.* Von 25 Proben Schokolade waren 21 rein, vier hatten nur 7—14 % fettfreie Kakaosubstanz, während man mindestens 17,5 % fordern kann, waren also minderwertig. 9 Proben Kakao hatten einen eigentümlichen Geschmack, sie enthielten 0,865 % NH_3 in Form einer Ammoniakseife, vermutlich als Folge der Aufschliefsung des Kakaos mit Ammoncarbonat. *Pfeffergurken* derselben Fabrik, welche im Vorjahre wegen der Ggw. von 0,112 g Cu im Kilo Gurken bestraft worden war, hatten in diesem Jahre bei sehr schöner grüner Farbe nur 0,009 g Cu. *Milch.* Von 341 nach einer Vorprüfung als verdächtig eingelieferten Proben wurden 267 beanstandet. *Mehl.* 15 Proben amerikanischen Weizenmehls, welche auf Maismehl untersucht wurden, waren rein. Von 102 Proben waren 28 zwar rein, aber infolge unsachgemäfser Aufbewahrung verdorben. 76 Proben *Schweineschmalz* erwiesen sich als rein. *Most* von OSWALD NIER war durch starkes Schwefeln konserviert. Er enthielt im Liter 244 mg Gesamt-SO_2, davon 3,8 mg frei, 240,2 an Aldehyd gebunden. *Blei- und zinkhaltige Gebrauchsgegenstände.* Von 72 Proben wurden 49 wegen zu hohen Bleigehaltes beanstandet, hauptsächlich Pfeifen mit 29,7 bis 98,3 % Pb. Die Verzinnung von 20 Weifsblechbüchsen enthielt vorschriftsmäfsig weniger als 1 % Blei. In 9 Fällen hatte das Innenlot, das meist von aufsen eingedrungen war, mehr als 10 % Blei. *Farben.* Von 15 Farben für Speisen wurden zwei beanstandet. Eine Goldfarbe enthielt Spuren Arsen, ein Grün war eine Mischung von Chromgrün, Kaliumdichromat u. Baryt. Von 8 Proben angeblich reiner *Leinwand* enthielten vier Baumwolle, und zwar 20—50 %. Unter 7 Proben *Christbaumkerzen* war eine mit Zinnober gefärbt und enthielt 0,845 % Hg. (Rev. intern. falsific. **13.** 37—44. März u. April.) WOY.

Joseph Vanderplanken, *Fälschungen in Belgien. Fälschung von Muskatnüssen.* Sie geschieht durch künstlich hergestellte u. täuschend ähnlich geformte Nüsse. Als Material dienen Mehl von Muskatnüssen, welche vermutlich durch Havarie gelitten haben oder schon extrahiert sind, und mineralische Substanzen. Die künstlichen Nüsse sind erkennbar an dem Fehlen der Nufsstruktur beim Durchschneiden, sie zerfallen beim Kochen in ein Pulver u. haben statt 2—3 % 11—18 % Asche. Statt ca. 34 % Fett sind in ihnen ca. 15 % enthalten. (Rev. intern. falsific. **13.** 44—45. März u. April.) WOY.

Agrikulturchemie.

H. J. Wheeler, B. L. Hartwell u. C. L. Sargent, *Chemische Methoden zum Nachweis des Kalkbedarfs von Ackerböden.* Zur Feststellung des schädlichen Säuregehaltes einiger Hochlandböden von Rhode Island und des dem entsprechenden *Kalkbedarfs,* unternahmen Vff. die folgenden Verss. in der Hoffnung, auf chemischem Wege in befriedigender Weise zum Ziele zu gelangen.

1. Das bekannte Verf., den feuchten Boden mit blauem Lackmuspapier zu prüfen und aus der Geschwindigkeit und Ausdehnung der Rötung, im Vergleich mit einem Boden von bekannter Beschaffenheit, den Kalkbedarf abzuschätzen, ist in geübter Hand von hohem Wert. (Entgegen den Angaben der Lehrbücher bleibt das durch CO_2 gerötete feuchte Lackmuspapier auch nach dem Trocknen noch rot.) — 2. Behandlung des Bodens mit ammoniakhaltigem W. u. Beurteilung desselben nach der

Farbe der abfiltrierten Lsg. ist nur dann zu empfehlen, wenn der Säuregehalt durch die Ggw. organischer S. bedingt ist. — 3. HOLLMANN's Verf., den Kalkgehalt durch Extraktion mit kohlensäurehaltigem W. zu bestimmen, erwies sich von nur geringem Wert. — 4. TACKE's Verf. ist nur für die starksauren Hochmoorböden brauchbar. — 5. Die Bestimmung des Gesamthumus durch Aufschliefsung der Huminsäuren mit verd. Salzsäure, Extraktion mit Ammoniaklsg. und Wägung der gelösten SS. ergab bei den in Betracht kommenden humusreichen Böden Ress. mit bestimmter Beziehung zum Kalkbedarf. — 6. Bestimmungen des in verd. h. Salzsäure löslichen Kalks ergaben keine zuverlässigen Daten. — 7. Die übereinstimmendsten Ress. mit den Ernteverss. ergab die Bestimmung des in dem Boden zurückgehaltenen Ammoniaks, nach der Behandlung mit sehr verd. Ammoniaklsg., durch Titration. — 8. Das soweit modifizierte TACKE'sche Verf. (4.), dafs der Boden mit Calciumcarbonat u. W. nicht kalt behandelt, sondern gekocht wird u. die Menge der entw. CO_2 bestimmt wird, scheint, stets gleichartiges Arbeiten u. bequeme Bestimmung der CO_2 vorausgesetzt, von hohem Wert zu sein; doch haben Vff. das Verf. noch nicht völlig durchgearbeitet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 153—77. März. [20/2.] Rhode Island. Agrikult. Lab.) RUFF.

Giovanni d'Addiego, *Analytische Vorversuche für ein Studium über die Bodenbeschaffenheit der Provinz Bari.* Nach einer ausführlichen physikalisch-geographischen Beschreibung der Provinz Bari teilt Vf., unter genauer Angabe der von ihm benutzten Analysenmethoden, tabellarisch die Zahlen mit, die er bei der Unters. von 21 Bodenproben aus den Territorien von Turi, Martina, Baricella, Locorotondo und Barletta erhalten hat. Bestimmt wurde in den Proben Feuchtigkeit, Glühverlust, Gesamtstickstoff, sowie ihr Gehalt an P_2O_5, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, CaO, MgO, K_2O und an den in 10%iger HCl unl. Bestandteilen. Bei der eingehenden Erörterung der Analysenresultate hebt Vf. besonders den meist sehr geringen Gehalt der untersuchten Böden an CaO + MgO hervor und zieht Schlüsse auf die Bodenbeschaffenheit des untersuchten Terrains u. auf seine zweckmäfsige Bebauung, doch berühren diese Folgerungen nur spezielle italienische Verhältnisse. (Staz. sperim. agrar. ital. **33**. 19—44. 20/3.) ROTH.

Emmerling, *Über die verschiedenen Formen der Phosphorsäure im Boden und deren Bestimmung.* Vf. unterscheidet vier Hauptformen, in denen die Phosphorsäure im Boden vorkommt, die Apatitform, die absorbierten Formen (einschliefslich aller leicht löslichen Phosphate), gewisse schwerlösliche Phosphate u. endlich Phosphorsäure (bezw. Phosphor) in organischer Verbindungsform, namentlich als Bestandteil von Humuskörpern.

1. Die Apatitform ist die Urform der Phosphorsäure im Boden und hat für die unmittelbare Ernährung der Pflanzen nur geringe Bedeutung. Erst die durch Verwitterung etwa frei gelegten Apatitkrystalle der Gesteine werden durch die Atmosphärilien leicht weiter zerlegt und dann den Pflanzenwurzeln zugänglich.

2. Zu den absorbierten Formen der Phosphorsäure rechnet man alle die Formen, welche Phosphorsäure annimmt, welche zu irgend einer Zeit einmal in gel. Form im Boden aufgetreten ist. Gewisse leicht zersetzbare Silikate, Doppelsilikate, Humate, Carbonate etc. des Bodens bewirken die Absorption, bezw. Unlöslichmachung dieser Phosphorsäure, indem die Basen derselben sich mit der gel. Phosphorsäure verbinden und sie in fein verteilter Form niederschlagen. Die beteiligten Basen sind in der Regel CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3. Zur Bestimmung dieser Phosphorsäure sind vorgeschlagen worden: kohlensaures W., 1%ige Essigsäure, 1%ige Citronensäure und 2%ige Citronensäure.

3. Gewisse schwer lösliche Phosphate bilden sich im Boden bei Düngung mit wasserlöslicher Phosphorsäure. Von der dem Boden durch eine Superphosphatdüngung

zugeführten Menge Phosphorsäure werden im allgemeinen 5—10°/₀, selten wohl (bei Getreide) über 20°/₀ durch den oberirdischen Mehrertrag dem Felde entzogen. Im nächsten Jahr tritt zwar noch eine merkliche Nachwirkung ein; diese ist indessen niemals gleich der Wirkung des ersten Jahres, so dafs stets über die Hälfte der dargebotenen Phosphorsäure im Boden bleibt, unter Annahme einer wl. Form. Deshalb giebt ein mit organischen SS. erschöpfter Boden an k. Salzsäure weitere Phosphorsäure ab. Vf. vermutet, dafs es sich hierbei um Verbb. der Sesquioxyde mit Phosphorsäure handelt, da letztere eine besondere Neigung besitzt, sich mit jenen, namentlich dem Eisenoxyd zu verbinden. Die als Calciumphosphat im Boden vorhandene Phosphorsäure geht wahrscheinlich an Fe_2O_3 (event. Al_2O_3), was in kalkarmem Boden rascher vor sich geht als in kalkreichem. Aus den zunächst noch leicht zersetzbaren Eisenoxydphosphaten bilden sich allmählich schwerer lösliche Phosphate. Auch diese Verbb. sind ihrer Zus. nach nicht näher bekannt. Vf. vermutet, dafs es vielleicht Verbb. mit Eisenoxyd von stark basischer Natur sind, welche die Schwerlöslichkeit der Phosphorsäure im Boden bedingen. Möglicherweise wird dieser Vorgang durch wiederholtes Eintrocknen, dem jeder Boden ausgesetzt ist, beschleunigt. Bekanntlich giebt es Phosphorsäureverbb. im Boden, welche nicht durch k., sondern erst durch h. Salzsäure gel. werden.

4. Vf. erörtert zum Schlufs die von einer Reihe von Forschern erhaltenen Untersuchungsresultate über die in organischer Verbindungsform, namentlich als Bestandteil von Humuskörpern, vorkommende Phosphorsäure (bezw. Phosphor), sowie die Mittel zur Abspaltung derselben. (Landw. Vers.-Stat. **52**. 60; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 75—79. Verhdlg. d. XII. Hauptvers. d. Verb. landw. Vers.-Stat. im D. R. zu Münster.) Haefcke.

W. H. Birchmore, *Die Ausnutzung von Stallmist.* Vf. zeigt an der Hand eigener Experimente u. Erfahrungen, dafs die Fruchtbarkeit eines Bodens in hohem Mafse von den durch den Dünger hineingebrachten Mikroorganismen abhängig ist, u. der Wert des Düngers somit durch diese bedingt wird. Es gelang ihm, durch gewisse Bakterienkulturen ohne wesentlichen Stickstoffverlust Stallmist in einen Schlamm von saurer Rk., enthaltend Nitrate, Ammoniumsalze und Phosphate überzuführen und Gruppen von Bakteriengemengen zu isolieren, die von spezifischer Wirkung auf Kartoffeln oder auf Gras oder auf Getreide waren. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 118—21. 28/2. [24/11. 1899.] New-York.) Ruff.

W. Schneidewind, *Der Gehalt der ober- u. unterirdischen Teile der Zuckerrübe an Mineralstoffen und Stickstoff bei verschiedenen Düngungen und Bodenverhältnissen.* Die Mitteilungen behandeln die aus den von der Versuchsstation Halle in den Jahren 1892, 93, 94, 97, 98 angestellten Verss. zu ziehenden Schlüsse. Wir geben nachstehend die wichtigsten derselben:

Die Zuckerprozente der frischen Rübenwurzeln stehen innerhalb der einzelnen Jahrgänge im allgemeinen im umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Aschengehalte.

Bei reichlicher Aufnahme von K_2O sind die Zuckerprozente nur dann zurückgegangen, wenn der Aschengehalt eine gewisse Grenze überschritt, bei geringer Steigerung der Asche durch K_2O wurde sogar eine Erhöhung des Zuckergehaltes hervorgerufen.

Auf nassen Bodenarten findet mit gröfserer Wasseraufnahme eine erhöhte Aufnahme von Mineralstoffen statt, ohne dafs dadurch gleichzeitig ein hoher Prozentgehalt an organischen Nichtzuckerstoffen erzielt würde. Mit Ausnahme der auf Moorboden gewachsenen Rüben haben die jetzigen feineren Rübensorten einen sehr niederen Aschengehalt, der unter normalen Verhältnissen trotz der stärksten Düngungen eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Es ist dies eine Folge der Züchtung, für welche immer Rüben mit hohem Zuckergehalt ausgesucht wurden. Bei starker

Farbe der abfiltrierten Lsg. ist nur dann zu empfehlen, wenn der Säuregehalt durch die Ggw. organischer S. bedingt ist. — 3. HOLLMANN's Verf., den Kalkgehalt durch Extraktion mit kohlensäurehaltigem W. zu bestimmen, erwies sich von nur geringem Wert. — 4. TACKE's Verf. ist nur für die starksauren Hochmoorböden brauchbar. — 5. Die Bestimmung des Gesamthumus durch Aufschliefsung der Huminsäuren mit verd. Salzsäure, Extraktion mit Ammoniaklsg. und Wägung der gelösten SS. ergab bei den in Betracht kommenden humusreichen Böden Ress. mit bestimmter Beziehung zum Kalkbedarf. — 6. Bestimmungen des in verd. h. Salzsäure löslichen Kalks ergaben keine zuverlässigen Daten. — 7. Die übereinstimmendsten Ress. mit den Ernteverss. ergab die Bestimmung des in dem Boden zurückgehaltenen Ammoniaks, nach der Behandlung mit sehr verd. Ammoniaklsg., durch Titration. — 8. Das soweit modifizierte TACKE'sche Verf. (4.), dafs der Boden mit Calciumcarbonat u. W. nicht kalt behandelt, sondern gekocht wird u. die Menge der entw. CO_2 bestimmt wird, scheint, stets gleichartiges Arbeiten u. bequeme Bestimmung der CO_2 vorausgesetzt, von hohem Wert zu sein; doch haben Vff. das Verf. noch nicht völlig durchgearbeitet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 153—77. März. [20/2.] Rhode Island. Agrikult. Lab.) RUFF.

Giovanni d'Addiego, *Analytische Vorversuche für ein Studium über die Bodenbeschaffenheit der Provinz Bari*. Nach einer ausführlichen physikalisch-geographischen Beschreibung der Provinz Bari teilt Vf., unter genauer Angabe der von ihm benutzten Analysenmethoden, tabellarisch die Zahlen mit, die er bei der Unters. von 21 Bodenproben aus den Territorien von Turi, Martina, Baricella, Locorotondo und Barletta erhalten hat. Bestimmt wurde in den Proben Feuchtigkeit, Glühverlust, Gesamtstickstoff, sowie ihr Gehalt an P_2O_5, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, CaO, MgO, K_2O und an den in 10%iger HCl unl. Bestandteilen. Bei der eingehenden Erörterung der Analysenresultate hebt Vf. besonders den meist sehr geringen Gehalt der untersuchten Böden an CaO + MgO hervor und zieht Schlüsse auf die Bodenbeschaffenheit des untersuchten Terrains u. auf seine zweckmäfsige Bebauung, doch berühren diese Folgerungen nur spezielle italienische Verhältnisse. (Staz. sperim. agrar. ital. **33**. 19—44. 20/3.) ROTH.

Emmerling, *Über die verschiedenen Formen der Phosphorsäure im Boden und deren Bestimmung*. Vf. unterscheidet vier Hauptformen, in denen die Phosphorsäure im Boden vorkommt, die Apatitform, die absorbierten Formen (einschliefslich aller leicht löslichen Phosphate), gewisse schwerlösliche Phosphate u. endlich Phosphorsäure (bezw. Phosphor) in organischer Verbindungsform, namentlich als Bestandteil von Humuskörpern.

1. Die Apatitform ist die Urform der Phosphorsäure im Boden und hat für die unmittelbare Ernährung der Pflanzen nur geringe Bedeutung. Erst die durch Verwitterung etwa frei gelegten Apatitkrystalle der Gesteine werden durch die Atmosphärilien leicht weiter zerlegt und dann den Pflanzenwurzeln zugänglich.

2. Zu den absorbierten Formen der Phosphorsäure rechnet man alle die Formen, welche Phosphorsäure annimmt, welche zu irgend einer Zeit einmal in gel. Form im Boden aufgetreten ist. Gewisse leicht zersetzbare Silikate, Doppelsilikate, Humate, Carbonate etc. des Bodens bewirken die Absorption, bezw. Unlöslichmachung dieser Phosphorsäure, indem die Basen derselben sich mit der gel. Phosphorsäure verbinden und sie in fein verteilter Form niederschlagen. Die beteiligten Basen sind in der Regel CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3. Zur Bestimmung dieser Phosphorsäure sind vorgeschlagen worden: kohlensaures W., 1%ige Essigsäure, 1%ige Citronensäure und 2%ige Citronensäure.

3. Gewisse schwer lösliche Phosphate bilden sich im Boden bei Düngung mit wasserlöslicher Phosphorsäure. Von der dem Boden durch eine Superphosphatdüngung

zugeführten Menge Phosphorsäure werden im allgemeinen 5—10%, selten wohl (bei Getreide) über 20% durch den oberirdischen Mehrertrag dem Felde entzogen. Im nächsten Jahr tritt zwar noch eine merkliche Nachwirkung ein; diese ist indessen niemals gleich der Wirkung des ersten Jahres, so daſs stets über die Hälfte der dargebotenen Phosphorsäure im Boden bleibt, unter Annahme einer wl. Form. Deshalb giebt ein mit organischen SS. erschöpfter Boden an k. Salzsäure weitere Phosphorsäure ab. Vf. vermutet, daſs es sich hierbei um Verbb. der Sesquioxyde mit Phosphorsäure handelt, da letztere eine besondere Neigung besitzt, sich mit jenen, namentlich dem Eisenoxyd zu verbinden. Die als Calciumphosphat im Boden vorhandene Phosphorsäure geht wahrscheinlich an Fe_2O_3 (event. Al_2O_3), was in kalkarmem Boden rascher vor sich geht als in kalkreichem. Aus den zunächst noch leicht zersetzbaren Eisenoxydphosphaten bilden sich allmählich schwerer lösliche Phosphate. Auch diese Verbb. sind ihrer Zus. nach nicht näher bekannt. Vf. vermutet, daſs es vielleicht Verbb. mit Eisenoxyd von stark basischer Natur sind, welche die Schwerlöslichkeit der Phosphorsäure im Boden bedingen. Möglicherweise wird dieser Vorgang durch wiederholtes Eintrocknen, dem jeder Boden ausgesetzt ist, beschleunigt. Bekanntlich giebt es Phosphorsäureverbb. im Boden, welche nicht durch k., sondern erst durch h. Salzsäure gel. werden.

4. Vf. erörtert zum Schluſs die von einer Reihe von Forschern erhaltenen Untersuchungsresultate über die in organischer Verbindungsform, namentlich als Bestandteil von Humuskörpern, vorkommende Phosphorsäure (bezw. Phosphor), sowie die Mittel zur Abspaltung derselben. (Landw. Vers.-Stat. **52**. 60; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 75—79. Verhdlg. d. XII. Hauptvers. d. Verb. landw. Vers.-Stat. im D. R. zu Münster.) Haefcke.

W. H. Birchmore, *Die Ausnutzung von Stallmist.* Vf. zeigt an der Hand eigener Experimente u. Erfahrungen, daſs die Fruchtbarkeit eines Bodens in hohem Maſse von den durch den Dünger hineingebrachten Mikroorganismen abhängig ist, u. der Wert des Düngers somit durch diese bedingt wird. Es gelang ihm, durch gewisse Bakterienkulturen ohne wesentlichen Stickstoffverlust Stallmist in einen Schlamm von saurer Rk., enthaltend Nitrate, Ammoniumsalze und Phosphate überzuführen und Gruppen von Bakteriengemengen zu isolieren, die von spezifischer Wirkung auf Kartoffeln oder auf Gras oder auf Getreide waren. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 118—21. 28/2. [24/11. 1899.] New-York.) Ruff.

W. Schneidewind, *Der Gehalt der ober- u. unterirdischen Teile der Zuckerrübe an Mineralstoffen und Stickstoff bei verschiedenen Düngungen und Bodenverhältnissen.* Die Mitteilungen behandeln die aus den von der Versuchsstation Halle in den Jahren 1892, 93, 94, 97, 98 angestellten Verss. zu ziehenden Schlüsse. Wir geben nachstehend die wichtigsten derselben:

Die Zuckerprozente der frischen Rübenwurzeln stehen innerhalb der einzelnen Jahrgänge im allgemeinen im umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Aschengehalte.

Bei reichlicher Aufnahme von K_2O sind die Zuckerprozente nur dann zurückgegangen, wenn der Aschengehalt eine gewisse Grenze überschritt, bei geringer Steigerung der Asche durch K_2O wurde sogar eine Erhöhung des Zuckergehaltes hervorgerufen.

Auf nassen Bodenarten findet mit gröſserer Wasseraufnahme eine erhöhte Aufnahme von Mineralstoffen statt, ohne daſs dadurch gleichzeitig ein hoher Prozentgehalt an organischen Nichtzuckerstoffen erzielt würde. Mit Ausnahme der auf Moorboden gewachsenen Rüben haben die jetzigen feineren Rübensorten einen sehr niederen Aschengehalt, der unter normalen Verhältnissen trotz der stärksten Düngungen eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Es ist dies eine Folge der Züchtung, für welche immer Rüben mit hohem Zuckergehalt ausgesucht wurden. Bei starker

Düngung zeigt sich der erhöhte Aschengehalt in den Blättern. Ferner steht fest, dafs die Blattproduktion bei den jetzigen hohen Stickstoffgaben eine gröfsere geworden ist, wodurch die absolute Menge von Mineralstoffen, welche auf die Blätter entfallen, eine noch gröfsere wird. Die Düngungen werden also auch von unseren jetzigen feineren Rübensorten ausgenutzt, insofern sie zur kräftigen Blattentwickelung beitragen, ohne dafs infolge einer stärkeren Ablagerung der Mineralstoffe in den Wurzeln diese letzteren unter normalen Witterungs- und Bodenverhältnissen in nennenswerter Weise in Mitleidenschaft gezogen werden. Bezüglich der einzelnen Aschenbestandteile wurde folgendes gefunden. Kali u. Natron: Bei der grofsen Menge von Na_2O, welche den Rüben bei der starken Düngung mit Chilesalpeter zur Verfügung steht, wird ein grofser Teil des K_2O in der Pflanze durch Na_2O ersetzt. Natronsalpeter war stellenweise wirksamer als Kalisalpeter; namentlich in der ersten Zeit der Entwickelung. Seine Erklärung findet dies durch die leichtere Löslichkeit und gröfsere Diffusionsfähigkeit des Natrons und durch den Umstand, dafs das Natron nicht wie das Kali vom Boden absorbiert wird. Nach Vf.'s Verss. enthalten die jetzigen Rübensorten bei den angewandten hohen Düngungen mit Chilesalpeter etwa nur die Hälfte an Kali wie die Rüben aus früheren Jahren, während sich ihr Natrongehalt ungefähr verdoppelt hat. — Bezüglich des Gehaltes an Kalk konnte Vf. nennenswerte Unterschiede bei den jetzigen Rübensorten gegenüber den früheren nicht konstatieren. Es ist deshalb bei normalen Verhältnissen eine übermäfsige Kalkablagerung auch bei starken Kalkdüngungen nicht zu befürchten. — Magnesia wurde in den Rüben annähernd ebensoviel gefunden wie in den früheren Sorten, während sich für die Blätter erheblich niedrigere Werte ergaben. — Bei der Phosphorsäure verhält es sich umgekehrt. — Bezüglich des Chlors wurde festgestellt, dafs nach einer Düngung mit Stafsfurter Kalisalzen der Chlorgehalt der Rüben steigt. Die Zuckerausbeute wird dadurch jedoch bei den jetzigen Rübensorten nicht in nennenswerter Weise beeinträchtigt, denn die bei weitem gröfsten Mengen des aus der Düngung aufgenommenen Chlors werden in den Blättern aufgespeichert. In einem Falle steigerte sich der Chlorgehalt infolge der Düngung von 0,94 auf 3,52. Eine Mehraufnahme von Chlor kann für die Zus. der Rübe insofern vorteilhaft werden, als dadurch der Gehalt an Pflanzensäuren zurückgeht, die ja als hauptsächlichste Melassebildner bekannt sind.

Der Gehalt an Stickstoff ist bei den jetzigen Rübensorten annähernd derselbe wie bei den früheren. Infolge des jetzigen Blattreichtums sind die absoluten Mengen an N, welche einer bestimmten Fläche durch die Rüben entnommen werden, wesentlich höher als früher. (Blätt. f. Zuckerrübenbau **6**. 145; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 81—84. Halle a./S. [Ref. Wrampelmeyer.]) Haefcke.

Müller-Thurgau, *Einflufs des Stickstoffs auf das Wurzelwachstum.* Vf. zog verschiedenartige Pflanzen in Nährlsgg., indem er einen Teil der Wurzeln in eine sämtliche erforderlichen Stoffe enthaltende Lsg. eintauchen liefs, während sich die übrigen Wurzeln in einer stickstofffreien, sonst gleichen Lsg. befanden. N wurde in Form salpetersaurer Salze verwendet. Die Verss. erstreckten sich auf Weizen, Sonnenrose, Gurke, Ricinus, Erdbeere und Kartoffel und ergaben folgende Resultate:

1. Die Gesamtlänge der in der stickstoffhaltigen Lsg. gezogenen Wurzeln ist beträchtlich gröfser.

2. Die in der stickstoffhaltigen Lsg. gezogenen Wurzelsysteme zeigten eine viel reichere Verzweigung. Die B. einer grofsen Zahl neuer Vegetationspunkte erfordert aber beträchtliche Mengen von Eiweifsstoffen und ist nur bei Ggw. solcher möglich.

3. Auf den Wurzeln gleicher Ordnung traten die Nebenwurzeln der nächst höheren Ordnung bei Stickstoffzufuhr früher auf. Dies deutet auf einen gröfseren Eiweifsgehalt der Wurzeln hin, da derselbe naturgemäfs die Neubildung protoplasmareicher Wurzelanlagen fördert.

4. Hierfür spricht gleichfalls die engere Stellung der Nebenwurzeln in stickstoffhaltigen Lösungen.

5. Das Längenwachstum der einzelnen Wurzel wird durch N zwar begünstigt, hingegen war in den meisten Verss. das Wurzelsystem in der stickstofffreien Lsg. länger gestreckt. Dies wird mit der ausgiebigeren Entw. der Nebenwurzeln zusammenhängen. Für das Längenwachstum kommt besonders die Zufuhr von Zucker in Betracht, der sich bei Vorhandensein vieler Nebenwurzeln auf eine gröfsere Zahl verteilt, so dafs für die einzelne in Streckung begriffene Wurzelspitze weniger zur Verfügung steht. Zudem wird ein Teil des Zuckers zur Eiweifsbildung verbraucht.

6. Der günstige Einflufs der direkten Zufuhr von N auf die Wurzelentw. wirkt auch noch beim Versetzen der Wurzelsysteme in W. nach, eine weitere Stütze für die Annahme, dafs diese im stande waren, Eiweifsstoffe zu bilden.

7. Die in stickstoffhaltigen Lsgg. gewachsenen Wurzelsysteme zeigten kräftigeren Bau und waren durchweg dicker, bei Weizen und Sonnenrose sogar doppelt so stark, als die in stickstofffreien Lsgg. Schon an den hervorbrechenden Wurzelanlagen liefs sich diese Überlegenheit erkennen, wieder ein Hinweis auf reichliche Ggw. von Eiweifs.

8. In den bei Stickstoffzufuhr gewachsenen Wurzeln waren die Zwischenzellräume besser ausgebildet, und die Zellen schienen reicher an Plasma zu sein.

9. Der Unterschied in der Entw. der verschieden ernährten Wurzeln machte sich nur deutlich bemerkbar bei genügender Zuckerzufuhr, d. h. wenn bei beblätterten Pflanzen die Blätter gesund waren und genügend Licht erhielten.

10. Alle Versuchsergebnisse weisen also darauf hin, dafs die Wurzeln im stande sind, Eiweifsstoffe zu bilden, wenn ihnen von den Blättern oder von Reservestoffbehältern aus Zucker zugeführt wird, und sie von aufsen N in Form von salpetersauren Salzen aufnehmen können. (Jahresbericht Wädensweil **6**. 45; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 101—3. [Ref. Beythien].) Haefcke.

L. Lindet, *Über das Verhältnis von Dextrose und Lävulose in den Blättern der Rübe.* Vf. stellte Verss. an zur Feststellung der relativen Mengenverhältnisse der Dextrose und Lävulose in den Blättern der Rübe während der verschiedenen Wachstumsperioden. Er wählte zu diesen Verss. die Zuckerrübe, da ihre Blätter nur Lävulose und Dextrose enthalten. Für die Verss. wurden die Blätter der Rübe in Blattflächen und Blattstiele zerlegt; zu letzteren wurden nur die in der Mitte jedes Blattes befindlichen starken Rippen gerechnet. Darauf wurden beide Teile in einer besonderen Mühle zerkleinert und der Saft ausgeprefst. Geklärt wurde mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd. Die Zuckerarten wurden mittels Fehling'scher Lsg. und des Saccharimeters vor und nach der Inversion bestimmt. Es wurde aus der beobachteten Drehung der Lsgg. vor der Inversion die der Saccharose entsprechende Drehung, andererseits die dem reduzierenden Zucker zukommende Drehung berechnet. Aus diesen Werten konnte dann ohne weiteres das Verhältnis der Dextrose zur Lävulose in dem reduzierenden Zucker bestimmt werden. Die Verss. ergaben, dafs in allen Fällen, in denen man berechtigt ist, in dem Blatte oder in einem Teile desselben eine lebhafte Neubildung von Gewebezellen anzunehmen, die Dextrose gegenüber der Lävulose im Übergewicht ist, gerade wie wenn diese vorwiegend zu der Neubildung der Gewebe aufgebraucht würde. Scheint hingegen diese Neubildung langsamer vor sich zu gehen, oder kann man annehmen, dafs das Blatt energischer atmet, so sieht man, wie umgekehrt die Dextrose schneller verschwindet als die Lävulose. Wenn die Blätter einer Rübe in der Dunkelheit nachwachsen, so durchwandert die Saccharose der Reihe nach die Blattflächen, die Blattstiele und die Stengel und wird invertiert. Die Atmung der in der Luft befindlichen Organe ist schwach, es geht eine lebhafte Neubildung von Cellulose vor sich, und man kann

beobachten, wie die Menge der Lävulose niedriger ist als die der Dextrose. Analoge Resultate findet man in den Analysen von jungen, am Licht wieder ausschlagenden Blättchen einer entblätterten Rübe, ebenso in den Analysen der kleinen Blättchen, welche am Samenträger sitzen. An dieser Stelle scheint gerade die Lävulose aufgebraucht zu werden. Der Unterschied im Dextrose- und Lävulosegehalt von in verschiedenen Wachstumsperioden untersuchten Blattflächen und Blattstielen deckt sich nach den gefundenen Resultaten mit der Thatsache, daſs die Blattflächen lebhafter atmen als die Blattstiele. Die gleiche Differenz wurde bei den Blättern wiedergefunden, welche entweder im Licht oder im Dunkeln wieder ausschlagen. Die Dextrose ist diejenige der beiden Zuckerarten, welche von der Pflanze vorzugsweise zur Atmung gebraucht wird. — Es scheint, daſs die Pflanzenzelle jede einzelne Zuckerart zu ganz verschiedenen Funktionen heranzieht, und daſs sie nach Art der Hefezellen wirkt, d. h. sie hat ein gewisses Elektionsvermögen den Zuckerarten gegenüber. (Annal. agronom. **1900.** 103; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900.** 281—89.) Haefcke.

O. Kellner u. **A. Köhler**, *Untersuchungen über den Stoff- und Energieumsatz des erwachsenen Rindes bei Erhaltungs- und Produktionsfutter.* Als Fortsetzung der in den „Landw. Vers.-Stat.“ **47** und **50** von O. Kellner veröffentlichten Arbeiten über den „Nahrungs- und Energiebedarf volljähriger Ochsen bei Erhaltungsfutter“ bezwecken die vorliegenden Unterss. im wesentlichen die Erforschung der Verwertung einzelner Nahrungsstoffe, sowie ganzer Futtermittel durch das erwachsene Rind innerhalb des Mastfutters. Die während der Jahre 1895—1899 an acht volljährigen Schnittochsen sogen. bayrischen Schlages ausgeführten Fütterungsverss. zerfallen in vier Reihen von zusammen 39 durchschnittlich 14tägigen Perioden, in denen gewöhnlich viermal (im ganzen an 159 Tagen) in genau 24stündigen, mit Hilfe des Pettenkofer'schen App. ausgeführten Respirationsverss. die gasförmigen Kohlenstoffausscheidungen bestimmt wurden. Die erste Reihe, 1895/96, unter Mitwirkung von **F. Barnstein**, **W. Zielstorff**, **H. Lührig** und **F. Mach** bilden Verss. mit Kleber und Stärkemehl. Es wurde mit Mastrationen experimentiert, die annähernd den Gehalt der in der Praxis üblichen Futtermischungen an verdaulichen Substanzen enthielten, aber abwechselnd ein enges oder weites Nährstoffverhältnis (von 1 : 4—1 : 16) aufwiesen.

In der zweiten Reihe, 1896/97, unter Mitwirkung von **W. Zielstorff**, **F. Hering**, **R. Ewert** und **M. Lehmann**, wurden die Ergebnisse der vorjährigen Verss. durch abermalige Verfütterung von Kleber und Stärkemehl geprüft und daneben die Verwertung des Öles als Bestandteil des Mastfutters festzustellen gesucht.

In der dritten Reihe, 1897/98, unter Mitwirkung von **M. Lehmann**, **F. Hering**, **R. Wedemeyer** und **Th. Methner**, wurde der Produktionswert zweier Rauhfutterarten, Wiesenheu u. Haferstroh, mit dem Werte des Stärkemehls verglichen, nochmals die Verwertung des Öls u. auſserdem die der Melasse untersucht.

Die vierte Reihe 1898/99, unter Mitwirkung von **M. Lehmann**, **F. Hering**, **R. Wedemeyer**, **J. Volhard**, **H. Peters**, **H. v. Gillern** und **O. Zahn**, umfaſst schlieſslich weitere Verss. mit Rauhfutterarten (einem anderen Wiesenheu u. Weizenstroh), einen Vers. mit extrahiertem Roggenstroh (Strohstoff, durch Auskochen mit einer alkal. Fl. unter Druck gewonnen) u. zur erneuten Vergleichung dienende Verss. mit Stärkemehl und Melasse.

Die umfangreichen und analytischen Operationen erstrecken sich nicht nur auf die sorgfältigste Bestimmung der Mengen sämtlicher Einnahmen und Ausgaben und ihres N- u. C-Gehaltes, wozu auch die bereits erwähnte Bestimmung der gasförmigen Kohlenstoffausscheidungen (CO_2 und CH_4) mit Hilfe des Pettenkofer'schen Respirationsapparates gehört, sondern auch auf die direkte Messung der Verbrennungswärme des Futters, Kotes u. Harns durch die Mahler'sche Bombe. Bezüglich der genaueren Einzelheiten der analytischen Methoden, der zur Vermeidung von Fehler-

quellen getroffenen Vorsichtsmafsregeln, der detaillierten Anordnung der Verss. und der rechnerischen Ableitung der einzelnen Untersuchungsergebnisse mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Durch diese exakten Unterss. war es möglich — man vergleiche die früheren Arbeiten O. KELLNER's auf diesem Gebiete —, nicht nur den Stoffansatz u. -umsatz, sowie den Betrag des gebildeten Fleisches u. Fettes zu ermitteln, sondern auch ein Bild von der Verwertung der den Tieren zur Verfügung gestellten potentiellen Energie u. damit zuverlässige Grundlagen für die Beantwortung der vielen, hier noch offenen Fragen zu schaffen.

Für das erwachsene Rind ist die für die Erhaltung seines Organbestandes notwendige Nahrungs- und Energiezufuhr bezüglich der Nahrung von G. KÜHN und O. KELLNER u. bezüglich des Energiebedarfes von O. KELLNER bereits früher festgestellt worden. Dieser nach M. RUBNER von der Oberflächenentwickelung des Einzelindividuums abhängige Mindestbedarf ist je nach dem Grade des Mastzustandes verschieden. Magere, 800 kg schwere Ochsen benötigten 15760 cal., gleichschwere, gemästete Tiere 19920 cal., also rund 25 % mehr.

Auf der Kenntnis dieses Mindestbedarfes basieren nun im wesentlichen die auf die Erforschung der Produktionsfutterverwertung gerichteten Unterss., worunter die Wirkung des Futters auf die Erzeugung von Fleisch u. Fett, Milch oder nutzbarer Kraft zu verstehen ist, welche Wirkung auch durch den im Ansatz günstigsten Falls wieder erhaltenen Anteil der dem Organismus zugeführten Energie zum Ausdruck kommt. Es ist hierbei besonders im Auge zu behalten, dafs die Verwertung der Nährstoffe innerhalb weiter Grenzen konstant bleibt, wie sowohl durch die von M. RUBNER an einem Hunde ausgeführten, als auch durch die von O. KELLNER früher beschriebenen Verss. bewiesen wurde.

Zur Deckung des Mindestbedarfes diente bei den vorliegenden Unterss. ein „Grundfutter", das einen geringen, jedesmal besonders festgestellten u. in Anrechnung gebrachten Fleisch- u. Fettansatz bewirkte. Als Zulage zu diesem Grundfutter kamen als Nährstoffe in möglichst isolierter Form Stärkemehl, Klebermehl, Öl u. Cellulose, als ganze Futtermittel Wiesenheu, Haferstroh, Weizenstroh u. Melasse in Anwendung.

1. Stärkemehl: Die Verbrennungswärme für 1 g verdaute Stärke (nach STOHMANN für reine Stärke 4183 cal.) betrug im Durchschnitt von 13 Verss. 4185 cal. Von dieser Energie geht ein Teil durch Methanbildung verloren, der sich nach Ausschaltung der in der Praxis nicht vorkommenden Futtermischungen mit extrem weitem Nährstoffverhältnis (1 : 12—16) auf 10,1 % berechnet (auf 100 Teile verdaute Stärke 3,17 Teile CH_4), so dafs rund 3760 cal. für die Wärmebildung im Körper des Rindes übrig bleiben, da auch bei reichlicher Stärkefütterung von dieser nichts in den Harn übergeht. Von dieser „nutzbaren Energie" beträgt der in den Fleisch- u. Fettansatz übergehende Anteil 58,9 % (= 2215 cal.). Mit Hilfe dieser Zahlen läfst sich für die Umwandlung des Stärkemehles im Organismus des Rindes bei Stickstoffgleichgewicht berechnen, dafs 100 g Stärke im Durchschnitt 38,69 g Sauerstoff aufnehmen, woraus sich 3,17 g Methan, 23,40 g Wasser, 88,77 g Kohlensäure u. 23,34 g Fett bilden.

2. Kleber. Es wurden drei Sorten Klebermehl verwandt, deren verdaulicher Teil für 1 g einen Verbrennungswert von im Mittel 5975 cal. aufwies (N-Gehalt auf 16,00 % vorausgesetzt). Bei einem nach RITTHAUSEN auf 17,60 % anzunehmenden Gehalt an N erhöht sich der thermische Wert der verdaul. Substanz auf 6148 cal. An der Methangärung beteiligt sich das Kleberproteïn nicht, doch erleidet die verfügbare Energie durch Harnbildung einen wesentlichen, 19,35 % betragenden Verlust. Der nutzbare Teil der Energie erniedrigte sich daher auf 4958 cal., wovon durchschnittlich 45,2 % (= 2215 cal.) zur Neubildung von Fleisch u. Fett dienten. Von diesen 45 % wurden 7 % für die Fleischbildung und 38 % für die Fettbildung verwertet. Eine Glykogenbildung allein ist nicht anzunehmen, da selbst bei einem Gly-

kogengehalt des Fleisches von 3 % die hieran aufzuspeichernde Menge schon in weniger als 10 Tagen gedeckt gewesen wäre, während sich der Ansatz 100 Tage hindurch gleich blieb. Auch eine indirekte Wirkung auf die N-freien Nährstoffe des Erhaltungsfutters, die durch das Kleberproteïn für die Fettbildung verfügbar werden könnten, ist ausgeschlossen, da das Klebermehl zu einer den Mindestbedarf um 54 bis 99 % übersteigenden Futtermischung zugelegt worden war. Demnach können auch die Eiweißstoffe zur direkten B. von Körperfett beitragen. Eine sehr reichliche Eiweißzufuhr bei einem engeren Nährstoffverhältnis als 1 : 4 drückt die Verwertung der nutzbaren Energie erheblich herab und bewirkt eine wesentliche Steigerung des Stoffwechsels.

3. Öl. Zur Verwendung gelangte Erdnußöl, das teils in Form einer mit wenig Erdnußölseife hergestellten Emulsion, bei anderen Verss. als eine durch Schütteln mit Kalkwasser gewonnene dickliche Paste verfüttert wurde. Der thermische Wert des Öles betrug im Durchschnitt 9474 cal., der des verdauten Öles nur 8821 cal. für 1 g. An der Methanbildung nimmt es keinen Anteil, vermindert sie sogar unter Umständen beträchtlich. Die nutzbare Energie des auch nicht in den Harn übergehenden Öles wurde im Durchschnitt zu 56,3 % (= 4966 cal.) für den Fleisch- u. Fettansatz verwertet.

4. Cellulose. Das verfütterte „extrahierte Roggenstroh" enthielt in der Trockensubstanz 76,78 % Rohfaser (32,10 % furfurolgebende Substanz), von denen 95,8 % verdaut wurden. Die Verbrennungswärme betrug 4251 cal., die der verdauten organ. Substanz, von der 85,4 % aus Rohfaser bestanden, 4247 cal. Die wesentlich erhöhte Methanbildung bewirkt einen Energieverlust von 14,0 %, so daß sich, da der Strohstoff an der Harnbildung nicht teilnimmt, die nutzbare Energie auf 3651 cal. stellt. Hiervon gingen im Mittel 63,1 % (= 2304 cal.) in den Fleisch- u. Fettansatz über. Die Verss. lassen erkennen, daß die verdauliche Rohfaser an sich den gleichen Nährwert wie die verdauliche Substanz des Stärkemehls besitzt. Ebenso müssen auch die furfurolbildenden Stoffe an der Fettbildung im Tierkörper direkt teilgenommen haben; wenn sie nur der Wärmebildung dienen würden, müßten von der nutzbaren Energie der übrigen Bestandteile 94,5 % in den Ansatz gegangen sein, bis jetzt ist aber bei keinem Nährstoff eine auch nur annähernd so hohe Verwertung beobachtet worden. Obwohl der Strohstoff eine direkte Fleischbildung nicht erzeugen kann, wurde doch durch ihn ein wesentlich höherer Fleischansatz als bei Grundfutter vermittelt, er muß daher analog dem Stärkemehl eiweißersparend gewirkt haben.

5. Rübenmelasse. Die verdauliche organische Substanz der zwei verfütterten Melassen lieferte im Durchschnitt einen Wärmewert von 4075 cal. Die eine vermehrte die Methanbildung nicht, die andere hatte dadurch einen Energieverlust von 12,3 %. Für 1 g N gingen in den Harn durchschnittlich 10,79 Cal., entsprechend 4,9, bezw. 3,6 % des Wärmewerts. Der physiologische Nutzwert von 1 g verdaulicher Substanz stellt sich danach auf 3829, bezw. 3462 cal., von welchen 58,9 (= 2255 cal.), bezw. 68,3 % (= 2365 cal.) zum Ansatz kamen.

6. Rauhfutterstoffe. Der Wärmewert von 1 g verdaulicher organischer Substanz war für Wiesenheu (Durchschnitt von sieben Sorten) 4437 cal., für Haferstroh 4513 cal., für Weizenstroh 4470 cal. An Methankohlenstoff wurden in Prozenten der verdauten Kohlehydrate gebildet bei Wiesenheu im Mittel 3,12 %, bei Haferstroh (wie beim Strohstoff) 3,31 %, bei Weizenstroh 5,01 %. Der bisher nur wenig aufgeklärte Vorgang der Methangärung hängt nicht nur von der chemischen Zus. der Futterstoffe, sondern auch wesentlich von ihrer physikalischen Beschaffenheit ab; je mehr inkrustierende Stoffe vorhanden, welche die Zerkleinerung u. Verdauung erschweren, je mehr verdauliche Nährstoffe in den Dickdarm gelangen, und je länger das Futter im Verdauungskanal verweilt, desto stärker tritt die methanbildende Gärung ein,

deren tiefere Erkenntnis nur durch eingehende bakteriologische Untersuchungen zu erwarten ist.

Der Energieverlust durch Harnbildung — es gehen in den Harn auch N-freie Bestandteile der Rauhfutterstoffe über — beträgt durchschnittlich beim Wiesenheu 9%, beim Haferstroh 4,7%, beim Weizenstroh 5,6%. An nutzbarer Energie blieben beim Wiesenheu 3553, bezw. 3728 cal., beim Haferstroh 3747 cal., beim Weizenstroh 3327 cal. Hiervon gingen in den Fleisch- u. Fettansatz über beim Wiesenheu 40,2% (1428 cal.), bezw. 42,8% (1596 cal.), beim Haferstroh 37,6% (1409 cal.), beim Weizenstroh 17,8% (592 cal.).

Der physiologische Nutzeffekt des Futters ist diejenige Wärmemenge, die aus dem verdaulichen Teil des Futters im Körper entstehen kann, und bedingt den Wert der Futterstoffe für die Erhaltung der Tiere. Diese Wärmemenge, die aus den Verbrennungswärmen des Futters und Kotes unter Berücksichtigung der durch Harn- und Methanbildung in Verlust geratenen Energie berechnet werden kann, drückt zugleich den Vertretungswert innerhalb des Erhaltungsfutters aus. Hiernach sind folgende Mengen verdaulicher organischer Substanz isodynam, wenn Stärkemehl = 100 gesetzt wird:

Erdnufsöl	43	Melasse I	98	103	Wiesenheu V	106	103
Kleberproteïn	76	„ II	109		„ VI	101	
Strohstoff	103	Haferstroh		100	Weizenstroh		113

Die untersuchten Rauhfutterstoffe zeigen also in ihrer verdaulichen organischen Substanz keine wesentlichen Differenzen an potentieller Energie u. können innerhalb des Erhaltungsfutters je nach ihrer Verdaulichkeit durch einander ersetzt werden. Die bisherige Praxis der Erhaltungsfütterung u. die Benutzung der Stroharten dabei ist daher voll berechtigt.

Der Produktionswert der Futterstoffe, d. h. der Teil der nutzbaren Energie, der in den Fleisch- und Fettansatz übergeht, ist für Kleber, Stärke, Strohstoff und Melasse ungefähr gleich, für Öl wesentlich höher als bei Kohlehydraten, für die Rauhfutterstoffe dagegen noch niedriger, als wenn die Komponenten dieser Futtermittel in isolierter Form verfüttert werden. Die dem Tiere zur Verfügung gestellte Energie erleidet bis zu ihrer Umwandlung in Körpersubstanz grofse Verluste (42,7—86,8%), und zwar durch die Kau- und Verdauungsarbeit, die Methangärung, durch anderweite Zers. der Nahrung, hervorgerufen von Mikroorganismen im Verdauungskanal, durch den Übergang nicht völlig oxydierter Stoffe in den Harn und durch molekulare Umlagerungen der resorbierten Stoffe bei deren Übergang in Körpersubstanz. Der Umfang dieser Verluste läfst sich bestimmter nur hinsichtlich der Harn- und Methanbildung erkennen, doch treten diese sehr zurück gegen die Verluste, welche wahrscheinlich durch die Thätigkeit niederer Organismen im Magen und im Darm, sowie durch die Umwandlung der Nährstoffe in Fleisch und Fett verursacht werden, denn auch die Kau- und Verdauungsarbeit allein scheint keinen so hervorragenden Anteil hieran zu haben. Der Produktionswert der Rauhfutterstoffe „hängt nicht blofs von dem Gehalt derselben an verdaulichen Nährstoffen ab, sondern wird in beachtenswertem Umfange mitbestimmt von der physikalischen Beschaffenheit des Zellgewebes u. von der Anwesenheit unverdauter, sogen. inkrustierender Stoffe“. Die Herabsetzung der Verwertung ist nicht dem Gehalt an Rohfaser allein zuzuschreiben, wie die gute Verwertung des Strohstoffs beweist; nicht die Menge, sondern die Beschaffenheit, namentlich der Grad der Verholzung, kommt hier in Betracht.

Der Vertretungswert der Futterstoffe im Produktionsfutter, d. h. wie viel verdauliche organische Substanz zu reichen ist, um denselben Ansatz — Fleisch seinem thermischen Wert nach auf Fett berechnet — zu erzielen, ist folgender, wenn Stärkemehl wieder = 100 gesetzt wird:

Farbe der abfiltrierten Lsg. ist nur dann zu empfehlen, wenn der Säuregehalt durch die Ggw. organischer S. bedingt ist. — 3. HOLLMANN's Verf., den Kalkgehalt durch Extraktion mit kohlensäurehaltigem W. zu bestimmen, erwies sich von nur geringem Wert. — 4. TACKE's Verf. ist nur für die starksauren Hochmoorböden brauchbar. — 5. Die Bestimmung des Gesamthumus durch Aufschliefsung der Huminsäuren mit verd. Salzsäure, Extraktion mit Ammoniaklsg. und Wägung der gelösten SS. ergab bei den in Betracht kommenden humusreichen Böden Ress. mit bestimmter Beziehung zum Kalkbedarf. — 6. Bestimmungen des in verd. h. Salzsäure löslichen Kalks ergaben keine zuverlässigen Daten. — 7. Die übereinstimmendsten Ress. mit den Ernteverss. ergab die Bestimmung des in dem Boden zurückgehaltenen Ammoniaks, nach der Behandlung mit sehr verd. Ammoniaklsg., durch Titration. — 8. Das soweit modifizierte TACKE'sche Verf. (4.), dafs der Boden mit Calciumcarbonat u. W. nicht kalt behandelt, sondern gekocht wird u. die Menge der entw. CO_2 bestimmt wird, scheint, stets gleichartiges Arbeiten u. bequeme Bestimmung der CO_2 vorausgesetzt, von hohem Wert zu sein; doch haben Vff. das Verf. noch nicht völlig durchgearbeitet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 153—77. März. [20/2.] Rhode Island. Agrikult. Lab.) RUFF.

Giovanni d'Addiego, *Analytische Vorversuche für ein Studium über die Bodenbeschaffenheit der Provinz Bari.* Nach einer ausführlichen physikalisch-geographischen Beschreibung der Provinz Bari teilt Vf., unter genauer Angabe der von ihm benutzten Analysenmethoden, tabellarisch die Zahlen mit, die er bei der Unters. von 21 Bodenproben aus den Territorien von Turi, Martina, Baricella, Locorotondo und Barletta erhalten hat. Bestimmt wurde in den Proben Feuchtigkeit, Glühverlust, Gesamtstickstoff, sowie ihr Gehalt an P_2O_5, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, CaO, MgO, K_2O und an den in 10%iger HCl unl. Bestandteilen. Bei der eingehenden Erörterung der Analysenresultate hebt Vf. besonders den meist sehr geringen Gehalt der untersuchten Böden an CaO + MgO hervor und zieht Schlüsse auf die Bodenbeschaffenheit des untersuchten Terrains u. auf seine zweckmäfsige Bebauung, doch berühren diese Folgerungen nur spezielle italienische Verhältnisse. (Staz. sperim. agrar. ital. **33**. 19—44. 20/3.) ROTH.

Emmerling, *Über die verschiedenen Formen der Phosphorsäure im Boden und deren Bestimmung.* Vf. unterscheidet vier Hauptformen, in denen die Phosphorsäure im Boden vorkommt, die Apatitform, die absorbierten Formen (einschliefslich aller leicht löslichen Phosphate), gewisse schwerlösliche Phosphate u. endlich Phosphorsäure (bezw. Phosphor) in organischer Verbindungsform, namentlich als Bestandteil von Humuskörpern.

1. Die Apatitform ist die Urform der Phosphorsäure im Boden und hat für die unmittelbare Ernährung der Pflanzen nur geringe Bedeutung. Erst die durch Verwitterung etwa frei gelegten Apatitkrystalle der Gesteine werden durch die Atmosphärilien leicht weiter zerlegt und dann den Pflanzenwurzeln zugänglich.

2. Zu den absorbierten Formen der Phosphorsäure rechnet man alle die Formen, welche Phosphorsäure annimmt, welche zu irgend einer Zeit einmal in gel. Form im Boden aufgetreten ist. Gewisse leicht zersetzbare Silikate, Doppelsilikate, Humate, Carbonate etc. des Bodens bewirken die Absorption, bezw. Unlöslichmachung dieser Phosphorsäure, indem die Basen derselben sich mit der gel. Phosphorsäure verbinden und sie in fein verteilter Form niederschlagen. Die beteiligten Basen sind in der Regel CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3. Zur Bestimmung dieser Phosphorsäure sind vorgeschlagen worden: kohlensaures W., 1%ige Essigsäure, 1%ige Citronensäure und 2%ige Citronensäure.

3. Gewisse schwer lösliche Phosphate bilden sich im Boden bei Düngung mit wasserlöslicher Phosphorsäure. Von der dem Boden durch eine Superphosphatdüngung

zugeführten Menge Phosphorsäure werden im allgemeinen 5—10%, selten wohl (bei Getreide) über 20% durch den oberirdischen Mehrertrag dem Felde entzogen. Im nächsten Jahr tritt zwar noch eine merkliche Nachwirkung ein; diese ist indessen niemals gleich der Wirkung des ersten Jahres, so dafs stets über die Hälfte der dargebotenen Phosphorsäure im Boden bleibt, unter Annahme einer wl. Form. Deshalb giebt ein mit organischen SS. erschöpfter Boden an k. Salzsäure weitere Phosphorsäure ab. Vf. vermutet, dafs es sich hierbei um Verbb. der Sesquioxyde mit Phosphorsäure handelt, da letztere eine besondere Neigung besitzt, sich mit jenen, namentlich dem Eisenoxyd zu verbinden. Die als Calciumphosphat im Boden vorhandene Phosphorsäure geht wahrscheinlich an Fe_2O_3 (event. Al_2O_3), was in kalkarmem Boden rascher vor sich geht als in kalkreichem. Aus den zunächst noch leicht zersetzbaren Eisenoxydphosphaten bilden sich allmählich schwerer lösliche Phosphate. Auch diese Verbb. sind ihrer Zus. nach nicht näher bekannt. Vf. vermutet, dafs es vielleicht Verbb. mit Eisenoxyd von stark basischer Natur sind, welche die Schwerlöslichkeit der Phosphorsäure im Boden bedingen. Möglicherweise wird dieser Vorgang durch wiederholtes Eintrocknen, dem jeder Boden ausgesetzt ist, beschleunigt. Bekanntlich giebt es Phosphorsäureverbb. im Boden, welche nicht durch k., sondern erst durch h. Salzsäure gel. werden.

4. Vf. erörtert zum Schlufs die von einer Reihe von Forschern erhaltenen Untersuchungsresultate über die in organischer Verbindungsform, namentlich als Bestandteil von Humuskörpern, vorkommende Phosphorsäure (bezw. Phosphor), sowie die Mittel zur Abspaltung derselben. (Landw. Vers.-Stat. **52**. 60; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 75—79. Verhdlg. d. XII. Hauptvers. d. Verb. landw. Vers.-Stat. im D. R. zu Münster.) Haefcke.

W. H. Birchmore, *Die Ausnutzung von Stallmist.* Vf. zeigt an der Hand eigener Experimente u. Erfahrungen, dafs die Fruchtbarkeit eines Bodens in hohem Mafse von den durch den Dünger hineingebrachten Mikroorganismen abhängig ist, u. der Wert des Düngers somit durch diese bedingt wird. Es gelang ihm, durch gewisse Bakterienkulturen ohne wesentlichen Stickstoffverlust Stallmist in einen Schlamm von saurer Rk., enthaltend Nitrate, Ammoniumsalze und Phosphate überzuführen und Gruppen von Bakteriengemengen zu isolieren, die von spezifischer Wirkung auf Kartoffeln oder auf Gras oder auf Getreide waren. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 118—21. 28/2. [24/11. 1899.] New-York.) Ruff.

W. Schneidewind, *Der Gehalt der ober- u. unterirdischen Teile der Zuckerrübe an Mineralstoffen und Stickstoff bei verschiedenen Düngungen und Bodenverhältnissen.* Die Mitteilungen behandeln die aus den von der Versuchsstation Halle in den Jahren 1892, 93, 94, 97, 98 angestellten Verss. zu ziehenden Schlüsse. Wir geben nachstehend die wichtigsten derselben:

Die Zuckerprozente der frischen Rübenwurzeln stehen innerhalb der einzelnen Jahrgänge im allgemeinen im umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Aschengehalte.

Bei reichlicher Aufnahme von K_2O sind die Zuckerprozente nur dann zurückgegangen, wenn der Aschengehalt eine gewisse Grenze überschritt, bei geringer Steigerung der Asche durch K_2O wurde sogar eine Erhöhung des Zuckergehaltes hervorgerufen.

Auf nassen Bodenarten findet mit gröfserer Wasseraufnahme eine erhöhte Aufnahme von Mineralstoffen statt, ohne dafs dadurch gleichzeitig ein hoher Prozentgehalt an organischen Nichtzuckerstoffen erzielt würde. Mit Ausnahme der auf Moorboden gewachsenen Rüben haben die jetzigen feineren Rübensorten einen sehr niederen Aschengehalt, der unter normalen Verhältnissen trotz der stärksten Düngungen eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Es ist dies eine Folge der Züchtung, für welche immer Rüben mit hohem Zuckergehalt ausgesucht wurden. Bei starker

Farbe der abfiltrierten Lsg. ist nur dann zu empfehlen, wenn der Säuregehalt durch die Ggw. organischer S. bedingt ist. — 3. HOLLMANN's Verf., den Kalkgehalt durch Extraktion mit kohlensäurehaltigem W. zu bestimmen, erwies sich von nur geringem Wert. — 4. TACKE's Verf. ist nur für die starksauren Hochmoorböden brauchbar. — 5. Die Bestimmung des Gesamthumus durch Aufschliefsung der Huminsäuren mit verd. Salzsäure, Extraktion mit Ammoniaklsg. und Wägung der gelösten SS. ergab bei den in Betracht kommenden humusreichen Böden Ress. mit bestimmter Beziehung zum Kalkbedarf. — 6. Bestimmungen des in verd. h. Salzsäure löslichen Kalks ergaben keine zuverlässigen Daten. — 7. Die übereinstimmendsten Ress. mit den Ernteverss. ergab die Bestimmung des in dem Boden zurückgehaltenen Ammoniaks, nach der Behandlung mit sehr verd. Ammoniaklsg., durch Titration. — 8. Das soweit modifizierte TACKE'sche Verf. (4.), dafs der Boden mit Calciumcarbonat u. W. nicht kalt behandelt, sondern gekocht wird u. die Menge der entw. CO_2 bestimmt wird, scheint, stets gleichartiges Arbeiten u. bequeme Bestimmung der CO_2 vorausgesetzt, von hohem Wert zu sein; doch haben Vff. das Verf. noch nicht völlig durchgearbeitet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 153—77. März. [20/2.] Rhode Island. Agrikult. Lab.) RUFF.

Giovanni d'Addiego, *Analytische Vorversuche für ein Studium über die Bodenbeschaffenheit der Provinz Bari.* Nach einer ausführlichen physikalisch-geographischen Beschreibung der Provinz Bari teilt Vf., unter genauer Angabe der von ihm benutzten Analysenmethoden, tabellarisch die Zahlen mit, die er bei der Unters. von 21 Bodenproben aus den Territorien von Turi, Martina, Baricella, Locorotondo und Barletta erhalten hat. Bestimmt wurde in den Proben Feuchtigkeit, Glühverlust, Gesamtstickstoff, sowie ihr Gehalt an P_2O_5, Fe_2O_3 + Al_2O_3, CaO, MgO, K_2O und an den in 10%iger HCl unl. Bestandteilen. Bei der eingehenden Erörterung der Analysenresultate hebt Vf. besonders den meist sehr geringen Gehalt der untersuchten Böden an CaO + MgO hervor und zieht Schlüsse auf die Bodenbeschaffenheit des untersuchten Terrains u. auf seine zweckmäfsige Bebauung, doch berühren diese Folgerungen nur spezielle italienische Verhältnisse. (Staz. sperim. agrar. ital. **33**. 19—44. 20/3.) ROTH.

Emmerling, *Über die verschiedenen Formen der Phosphorsäure im Boden und deren Bestimmung.* Vf. unterscheidet vier Hauptformen, in denen die Phosphorsäure im Boden vorkommt, die Apatitform, die absorbierten Formen (einschliefslich aller leicht löslichen Phosphate), gewisse schwerlösliche Phosphate u. endlich Phosphorsäure (bezw. Phosphor) in organischer Verbindungsform, namentlich als Bestandteil von Humuskörpern.

1. Die Apatitform ist die Urform der Phosphorsäure im Boden und hat für die unmittelbare Ernährung der Pflanzen nur geringe Bedeutung. Erst die durch Verwitterung etwa frei gelegten Apatitkrystalle der Gesteine werden durch die Atmosphärilien leicht weiter zerlegt und dann den Pflanzenwurzeln zugänglich.

2. Zu den absorbierten Formen der Phosphorsäure rechnet man alle die Formen, welche Phosphorsäure annimmt, welche zu irgend einer Zeit einmal in gel. Form im Boden aufgetreten ist. Gewisse leicht zersetzbare Silikate, Doppelsilikate, Humate, Carbonate etc. des Bodens bewirken die Absorption, bezw. Unlöslichmachung dieser Phosphorsäure, indem die Basen derselben sich mit der gel. Phosphorsäure verbinden und sie in fein verteilter Form niederschlagen. Die beteiligten Basen sind in der Regel CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3. Zur Bestimmung dieser Phosphorsäure sind vorgeschlagen worden: kohlensaures W., 1%ige Essigsäure, 1%ige Citronensäure und 2%ige Citronensäure.

3. Gewisse schwer lösliche Phosphate bilden sich im Boden bei Düngung mit wasserlöslicher Phosphorsäure. Von der dem Boden durch eine Superphosphatdüngung

zugeführten Menge Phosphorsäure werden im allgemeinen 5—10%, selten wohl (bei Getreide) über 20% durch den oberirdischen Mehrertrag dem Felde entzogen. Im nächsten Jahr tritt zwar noch eine merkliche Nachwirkung ein; diese ist indessen niemals gleich der Wirkung des ersten Jahres, so dafs stets über die Hälfte der dargebotenen Phosphorsäure im Boden bleibt, unter Annahme einer wl. Form. Deshalb giebt ein mit organischen SS. erschöpfter Boden an k. Salzsäure weitere Phosphorsäure ab. Vf. vermutet, dafs es sich hierbei um Verbb. der Sesquioxyde mit Phosphorsäure handelt, da letztere eine besondere Neigung besitzt, sich mit jenen, namentlich dem Eisenoxyd zu verbinden. Die als Calciumphosphat im Boden vorhandene Phosphorsäure geht wahrscheinlich an Fe_2O_3 (event. Al_2O_3), was in kalkarmem Boden rascher vor sich geht als in kalkreichem. Aus den zunächst noch leicht zersetzbaren Eisenoxydphosphaten bilden sich allmählich schwerer lösliche Phosphate. Auch diese Verbb. sind ihrer Zus. nach nicht näher bekannt. Vf. vermutet, dafs es vielleicht Verbb. mit Eisenoxyd von stark basischer Natur sind, welche die Schwerlöslichkeit der Phosphorsäure im Boden bedingen. Möglicherweise wird dieser Vorgang durch wiederholtes Eintrocknen, dem jeder Boden ausgesetzt ist, beschleunigt. Bekanntlich giebt es Phosphorsäureverbb. im Boden, welche nicht durch k., sondern erst durch h. Salzsäure gel. werden.

4. Vf. erörtert zum Schlufs die von einer Reihe von Forschern erhaltenen Untersuchungsresultate über die in organischer Verbindungsform, namentlich als Bestandteil von Humuskörpern, vorkommende Phosphorsäure (bezw. Phosphor), sowie die Mittel zur Abspaltung derselben. (Landw. Vers.-Stat. **52**. 60; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 75—79. Verhdlg. d. XII. Hauptvers. d. Verb. landw. Vers.-Stat. im D. R. zu Münster.) Haefcke.

W. H. Birchmore, *Die Ausnutzung von Stallmist.* Vf. zeigt an der Hand eigener Experimente u. Erfahrungen, dafs die Fruchtbarkeit eines Bodens in hohem Mafse von den durch den Dünger hineingebrachten Mikroorganismen abhängig ist, u. der Wert des Düngers somit durch diese bedingt wird. Es gelang ihm, durch gewisse Bakterienkulturen ohne wesentlichen Stickstoffverlust Stallmist in einen Schlamm von saurer Rk., enthaltend Nitrate, Ammoniumsalze und Phosphate überzuführen und Gruppen von Bakteriengemengen zu isolieren, die von spezifischer Wirkung auf Kartoffeln oder auf Gras oder auf Getreide waren. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 118—21. 28/2. [24/11. 1899.] New-York.) Ruff.

W. Schneidewind, *Der Gehalt der ober- u. unterirdischen Teile der Zuckerrübe an Mineralstoffen und Stickstoff bei verschiedenen Düngungen und Bodenverhältnissen.* Die Mitteilungen behandeln die aus den von der Versuchsstation Halle in den Jahren 1892, 93, 94, 97, 98 angestellten Verss. zu ziehenden Schlüsse. Wir geben nachstehend die wichtigsten derselben:

Die Zuckerprozente der frischen Rübenwurzeln stehen innerhalb der einzelnen Jahrgänge im allgemeinen im umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Aschengehalte.

Bei reichlicher Aufnahme von K_2O sind die Zuckerprozente nur dann zurückgegangen, wenn der Aschengehalt eine gewisse Grenze überschritt, bei geringer Steigerung der Asche durch K_2O wurde sogar eine Erhöhung des Zuckergehaltes hervorgerufen.

Auf nassen Bodenarten findet mit gröfserer Wasseraufnahme eine erhöhte Aufnahme von Mineralstoffen statt, ohne dafs dadurch gleichzeitig ein hoher Prozentgehalt an organischen Nichtzuckerstoffen erzielt würde. Mit Ausnahme der auf Moorboden gewachsenen Rüben haben die jetzigen feineren Rübensorten einen sehr niederen Aschengehalt, der unter normalen Verhältnissen trotz der stärksten Düngungen eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Es ist dies eine Folge der Züchtung, für welche immer Rüben mit hohem Zuckergehalt ausgesucht wurden. Bei starker

Düngung zeigt sich der erhöhte Aschengehalt in den Blättern. Ferner steht fest, dafs die Blattproduktion bei den jetzigen hohen Stickstoffgaben eine gröfsere geworden ist, wodurch die absolute Menge von Mineralstoffen, welche auf die Blätter entfallen, eine noch gröfsere wird. Die Düngungen werden also auch von unseren jetzigen feineren Rübensorten ausgenutzt, insofern sie zur kräftigen Blattentwickelung beitragen, ohne dafs infolge einer stärkeren Ablagerung der Mineralstoffe in den Wurzeln diese letzteren unter normalen Witterungs- und Bodenverhältnissen in nennenswerter Weise in Mitleidenschaft gezogen werden. Bezüglich der einzelnen Aschenbestandteile wurde folgendes gefunden. Kali u. Natron: Bei der grofsen Menge von Na_2O, welche den Rüben bei der starken Düngung mit Chilesalpeter zur Verfügung steht, wird ein grofser Teil des K_2O in der Pflanze durch Na_2O ersetzt. Natronsalpeter war stellenweise wirksamer als Kalisalpeter; namentlich in der ersten Zeit der Entwickelung. Seine Erklärung findet dies durch die leichtere Löslichkeit und gröfsere Diffusionsfähigkeit des Natrons und durch den Umstand, dafs das Natron nicht wie das Kali vom Boden absorbiert wird. Nach Vf.'s Verss. enthalten die jetzigen Rübensorten bei den angewandten hohen Düngungen mit Chilesalpeter etwa nur die Hälfte an Kali wie die Rüben aus früheren Jahren, während sich ihr Natrongehalt ungefähr verdoppelt hat. — Bezüglich des Gehaltes an Kalk konnte Vf. nennenswerte Unterschiede bei den jetzigen Rübensorten gegenüber den früheren nicht konstatieren. Es ist deshalb bei normalen Verhältnissen eine übermäfsige Kalkablagerung auch bei starken Kalkdüngungen nicht zu befürchten. — Magnesia wurde in den Rüben annähernd ebensoviel gefunden wie in den früheren Sorten, während sich für die Blätter erheblich niedrigere Werte ergaben. — Bei der Phosphorsäure verhält es sich umgekehrt. — Bezüglich des Chlors wurde festgestellt, dafs nach einer Düngung mit Stafsfurter Kalisalzen der Chlorgehalt der Rüben steigt. Die Zuckerausbeute wird dadurch jedoch bei den jetzigen Rübensorten nicht in nennenswerter Weise beeinträchtigt, denn die bei weitem gröfsten Mengen des aus der Düngung aufgenommenen Chlors werden in den Blättern aufgespeichert. In einem Falle steigerte sich der Chlorgehalt infolge der Düngung von 0,94 auf 3,52. Eine Mehraufnahme von Chlor kann für die Zus. der Rübe insofern vorteilhaft werden, als dadurch der Gehalt an Pflanzensäuren zurückgeht, die ja als hauptsächlichste Melassebildner bekannt sind.

Der Gehalt an Stickstoff ist bei den jetzigen Rübensorten annähernd derselbe wie bei den früheren. Infolge des jetzigen Blattreichtums sind die absoluten Mengen an N, welche einer bestimmten Fläche durch die Rüben entnommen werden, wesentlich höher als früher. (Blätt. f. Zuckerrübenbau **6.** 145; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29.** 81—84. Halle a./S. [Ref. Wrampelmeyer.].) Haefcke.

Müller-Thurgau, *Einflufs des Stickstoffs auf das Wurzelwachstum.* Vf. zog verschiedenartige Pflanzen in Nährlsgg., indem er einen Teil der Wurzeln in eine sämtliche erforderlichen Stoffe enthaltende Lsg. eintauchen liefs, während sich die übrigen Wurzeln in einer stickstofffreien, sonst gleichen Lsg. befanden. N wurde in Form salpetersaurer Salze verwendet. Die Verss. erstreckten sich auf Weizen, Sonnenrose, Gurke, Ricinus, Erdbeere und Kartoffel und ergaben folgende Resultate:

1. Die Gesamtlänge der in der stickstoffhaltigen Lsg. gezogenen Wurzeln ist beträchtlich gröfser.

2. Die in der stickstoffhaltigen Lsg. gezogenen Wurzelsysteme zeigten eine viel reichere Verzweigung. Die B. einer grofsen Zahl neuer Vegetationspunkte erfordert aber beträchtliche Mengen von Eiweifsstoffen und ist nur bei Ggw. solcher möglich.

3. Auf den Wurzeln gleicher Ordnung traten die Nebenwurzeln der nächst höheren Ordnung bei Stickstoffzufuhr früher auf Dies deutet auf einen gröfseren Eiweifsgehalt der Wurzeln hin, da derselbe naturgemäfs die Neubildung protoplasmareicher Wurzelanlagen fördert.

4. Hierfür spricht gleichfalls die engere Stellung der Nebenwurzeln in stickstoffhaltigen Lösungen.

5. Das Längenwachstum der einzelnen Wurzel wird durch N zwar begünstigt, hingegen war in den meisten Verss. das Wurzelsystem in der stickstofffreien Lsg. länger gestreckt. Dies wird mit der ausgiebigeren Entw. der Nebenwurzeln zusammenhängen. Für das Längenwachstum kommt besonders die Zufuhr von Zucker in Betracht, der sich bei Vorhandensein vieler Nebenwurzeln auf eine gröfsere Zahl verteilt, so dafs für die einzelne in Streckung begriffene Wurzelspitze weniger zur Verfügung steht. Zudem wird ein Teil des Zuckers zur Eiweifsbildung verbraucht.

6. Der günstige Einflufs der direkten Zufuhr von N auf die Wurzelentw. wirkt auch noch beim Versetzen der Wurzelsysteme in W. nach, eine weitere Stütze für die Annahme, dafs diese im stande waren, Eiweifsstoffe zu bilden.

7. Die in stickstoffhaltigen Lsgg. gewachsenen Wurzelsysteme zeigten kräftigeren Bau und waren durchweg dicker, bei Weizen und Sonnenrose sogar doppelt so stark, als die in stickstofffreien Lsgg. Schon an den hervorbrechenden Wurzelanlagen liefs sich diese Überlegenheit erkennen, wieder ein Hinweis auf reichliche Ggw. von Eiweifs.

8. In den bei Stickstoffzufuhr gewachsenen Wurzeln waren die Zwischenzellräume besser ausgebildet, und die Zellen schienen reicher an Plasma zu sein.

9. Der Unterschied in der Entw. der verschieden ernährten Wurzeln machte sich nur deutlich bemerkbar bei genügender Zuckerzufuhr, d. h. wenn bei beblätterten Pflanzen die Blätter gesund waren und genügend Licht erhielten.

10. Alle Versuchsergebnisse weisen also darauf hin, dafs die Wurzeln im stande sind, Eiweifsstoffe zu bilden, wenn ihnen von den Blättern oder von Reservestoffbehältern aus Zucker zugeführt wird, und sie von aufsen N in Form von salpetersauren Salzen aufnehmen können. (Jahresbericht Wädensweil **6**. 45; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 101—3. [Ref. Beythien].) Haefcke.

L. Lindet, *Über das Verhältnis von Dextrose und Lävulose in den Blättern der Rübe.* Vf. stellte Verss. an zur Feststellung der relativen Mengenverhältnisse der Dextrose und Lävulose in den Blättern der Rübe während der verschiedenen Wachstumsperioden. Er wählte zu diesen Verss. die Zuckerrübe, da ihre Blätter nur Lävulose und Dextrose enthalten. Für die Verss. wurden die Blätter der Rübe in Blattflächen und Blattstiele zerlegt; zu letzteren wurden nur die in der Mitte jedes Blattes befindlichen starken Rippen gerechnet. Darauf wurden beide Teile in einer besonderen Mühle zerkleinert und der Saft ausgeprefst. Geklärt wurde mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd. Die Zuckerarten wurden mittels Fehling'scher Lsg. und des Saccharimeters vor und nach der Inversion bestimmt. Es wurde aus der beobachteten Drehung der Lsgg. vor der Inversion die der Saccharose entsprechende Drehung, andererseits die dem reduzierenden Zucker zukommende Drehung berechnet. Aus diesen Werten konnte dann ohne weiteres das Verhältnis der Dextrose zur Lävulose in dem reduzierenden Zucker bestimmt werden. Die Verss. ergaben, dafs in allen Fällen, in denen man berechtigt ist, in dem Blatte oder in einem Teile desselben eine lebhafte Neubildung von Gewebezellen anzunehmen, die Dextrose gegenüber der Lävulose im Übergewicht ist, gerade wie wenn diese vorwiegend zu der Neubildung der Gewebe aufgebraucht würde. Scheint hingegen diese Neubildung langsamer vor sich zu gehen, oder kann man annehmen, dafs das Blatt energischer atmet, so sieht man, wie umgekehrt die Dextrose schneller verschwindet als die Lävulose. Wenn die Blätter einer Rübe in der Dunkelheit nachwachsen, so durchwandert die Saccharose der Reihe nach die Blattflächen, die Blattstiele und die Stengel und wird invertiert. Die Atmung der in der Luft befindlichen Organe ist schwach, es geht eine lebhafte Neubildung von Cellulose vor sich, und man kann

Plastische Massen. **R. Schwarzwald**, Hamburg, *Verfahren zum Plattieren von Leder oder Lederfabrikaten mit Gummi.* Das Leder, welches von Feuchtigkeit, Fett oder Öl möglichst befreit ist, wird mittels einer Gummilsg. mit der Gummiplatte lose verbunden, worauf die so vereinigten Leder- u. Gummiplatten einem h., trockenen Luftbade ausgesetzt werden. Auf diese Weise erfolgt die Vulkanisation des Gummis und damit gleichzeitig die allseitig feste und innige Flächenverb. desselben mit dem Leder. (Patentbl. **21.** 282. DRP. 107808. 4/1. 98.)

Leder. **H. R. Diehl**, Frankfurt a. M., *Flügelwerktrommel zur Behandlung von Häuten, Fellen und Leder.* (Patentbl. **21.** 232. DRP. 107522. 4/10. 98.)

H. Zerener, Berlin, *Verfahren zum Gerben unter Benutzung elektrischen Gleichstromes.* Die Stromrichtung des zum Gerben von Häuten benutzten elektrischen Gleichstromes wird entsprechend dem wachsenden Widerstand periodisch umgekehrt. Der Strom ist stets senkrecht auf die Flächen der ausgespannten Häute gerichtet. Die Umkehr der Stromrichtung erfolgt höchstens viermal in der Minute. Durch diese Maſsnahme soll die Zers. der Gerbsäure in Gallussäure, welche bei der Benutzung von Gleichströmen eintritt, vermieden werden. (Patentbl. **21.** 280. DRP. 107866. 29/12. 98.)

Lederfabrik Weilderstadt, L. Koch, Weil der Stadt, Württemberg, *Schnellgerbung von Haut mittels kombinierter Chrom- und vegetabilischer Gerbung.* Um Wichsleder mittels kombinierter Chrom- u. vegetabilischer Gerbung zu erhalten, wird die rohe Haut nach einander mit einer Lsg. von basischem Chromalaun, basischem Chromoxychlorid u. vegetabilischem Gerbstoff behandelt. (Patentbl. **21.** 280. DRP. 107959. 16/9. 97.)

Gespinstfasern, Papier. **August Lambling**, St. Gallen, Schweiz, *Verfahren zum Rösten von Flachs, Ramie, Hanf u. dgl.* Das Verf. besteht darin, daſs das Röstgut bei 32—38° unter Luftabschluſs mit Amylobakterienkulturen behandelt u. darnach in demselben Behälter mit warmer Luft getrocknet wird. (Patentbl. **21.** 233. DRP. 107733. 20/3. 98.)

Edward Partington, Glossop, Derby, England, *Grundwerk und Walze für Papierholländer.* Die schneidenden Teile des Grundwerkes in der Mahlwalze bestehen aus Stahlblöcken mit zellenartig angeordneten Löchern. Diese sind mit hartem Holz oder weichem Metall ausgefüllt. (Patentbl. **21.** 343. DRP. 107487. 13/2. 98.)

Hermann Schulte, Wien, *Verfahren, Papier, Pappe u. dgl. auf der Papiermaschine zu leimen oder mit antiseptisch wirkenden Stoffen oder mit Erden zu versetzen.* Die Flüssigkeiten werden zuerst auf Walzen oder Geweben gleichmäſsig verteilt und hiernach zwischen Gautschpresse und Trockner mit der verfilzten nassen Faserbahn in Berührung gebracht. (Patentbl. **21.** 343. DRP. 107855. 5/5. 97.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **H. Kerrinnes**, Jorksdorf b. Gr.-Baum, O.-Pr., *Vorrichtung zum Zerkleinern von Torf.* (Patentbl. **21.** 184. DRP. 106710. 4/10. 98.)

E. Otto & Co., G. m. b. H., Dahlhausen a. d. Ruhr, *Koksofen mit Einrichtung zur Regelung des Gasdrucks.* (Patentbl. **21.** 214. DRP. 106959. 5/3. 98.)

Carl Wenner, Dortmund, *Trockener Gasreiniger.* (Patentbl. **21.** 195. DRP. 107371. 11/1. 99.)

Eduard Wiesner und Bruder, Wien, *Zubringeschlitten für Brikettpressen.* (Patentbl. **21.** 263. DRP. 107613. 13/5. 99.)

Petroleumglühlicht- u. Beleuchtungsgesellschaft m. b. H. (Patent Albrecht), Berlin, *Verfahren zur Herstellung unverbrennlicher Lampendochte.* Das Verf. besteht darin, daſs in der Faser der Dochte Magnesiumoxyd oder kohlensaure Magnesia niedergeschlagen wird. Zu dem Zwecke werden die Dochte nach geschehener Entfettung in eine kochende Lsg. eines in W. löslichen Magnesiumsalzes, z. B. schwefelsaure Magnesia oder Chlormagnesium, gebracht, nach erfolgter völliger Durchtränkung mit der Lsg. herausgenommen, ausgepreſst u. alsdann in eine kochende Lsg. eines Alkalis oder Alkalisalzes, z. B. kohlensaures Natrium, Ammoniak u. s. w., eingetaucht. Hier-

durch findet eine Ausscheidung des in W. unlöslichen Magnesiumoxydes, bezw. des kohlensauren Magnesiums auf der Dochtfaser statt. (Patentbl. **21.** 183. DRP. 107775. 17/2. 99.)

William Lawrence Voelker, Elizabeth, New-Jersey, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern.* Als Träger der leuchtenden M. wird ein Kern aus Thoriumoxyd in der üblichen Weise erzeugt. Der so erhaltene Mantel ist zwar elastisch, aber ohne wesentliche Leuchtkraft. Man taucht ihn daher ein oder mehrere Male in eine Lsg., die Kalk- und Magnesiasalze im Verhältnis der Molekulargewichte ihrer Oxyde enthält. (Patentbl. **21.** 232. DRP. 107777. 28/9. 97.)

Gustav Fischer, Chemnitz, *Vorrichtung zum selbstthätigen Reinigen der inneren Luftkapseln an Luftgaserzeugern.* (Patentbl. **21.** 232. DRP. 107784. 8/4. 99.)

Ernst Salzenberg, Krefeld, *Verfahren zur Erzeugung von Gasglühlicht.* Einem engmaschigen Glühkörper wird das Gas unter einem Überdruck von einer Atmosphäre oder mehr zugeführt, wodurch ein Licht von hoher Leuchtkraft und gelblicher Färbung erzielt wird. Damit der Glühkörper sich kugelförmig aufblähen kann und vom Brenner nicht weggeblasen wird, werden unverbrennliche Fäden lose eingezogen, die am Brennerkopf gleichzeitig zur Befestigung dienen. (Patentbl. **21.** 279. DRP. 107935. 28/8. 97.)

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, Wiesbaden, *Verfahren und Apparat zur Erzeugung von Wassergas in kontinuierlichem Betriebe.* Um in kontinuierlichem Betriebe in einzelnen schachtförmigen Generatoren ein stickstoffarmes oder stickstofffreies Wassergas zu erzeugen, wird dem zu vergasenden Material im Generator sauerstoffreiche, von ihrem Stickstoffgehalt mehr oder weniger befreite Verbrennungsluft u. überhitzter Wasserdampf gleichzeitig zugeführt u. so Kohlenoxyd- und Wasserstoffgas gebildet. Die Verbrennungstemperatur, welche durch den sauerstoffreichen Wind in dem Vergasungsraum durch Vergasen des aus der Retorte herabsinkenden Koks erzeugt wird, stellt sich dabei so hoch, daſs die sofortige Beimischung des wärmeverzehrenden Wasserdampfes im Gestelle zulässig, ja notwendig wird. Die Höhe der trotzdem erzeugten Temperatur gestattet noch weitere besondere Wasserdampfzuführung auch in die über dem Gestelle gelegene Rast, was der Haltbarkeit der feuerfesten Ausmauerung des Vergaserraumes sehr dienlich ist. (Patentbl. **21.** 331. DRP. 108158. 21/5. 98.)

Julius Hecht, Bayenthal b. Köln, *Karburierapparat.* (Patentbl. **21.** 331. DRP. 108159. 5/5. 99.)

Gardner Corning, Edward Corning und **Briquette Coal Company**, New-York, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Brennstoff.* Kohlenstaub und Bitumen werden getrennt auf eine möglichst hohe Temperatur erhitzt, wobei jedoch ein Verbrennen oder Verkoken der Kohle oder eine Zers. des Bitumens nicht eintreten soll. Die beiden Stoffe werden sodann in h. Zustande möglichst schnell und innig mit einander vermischt, um die Kohlenteilchen mit einem dünnen Häutchen von Bitumen zu überziehen, welches eine feste Vereinigung beider Bestandteile bewirkt. Darauf setzt man zu diesem h. Gemisch von Kohlenstaub und Kohle h. Kalkmilch hinzu' und rührt kräftig so lange um, bis eine vollständige Vereinigung der einzelnen Teile eingetreten ist, u. das W. der Kalkmilch gerade zu verdampfen beginnt. Die M. wird schlieſslich im noch h. Zustande einer Brikettepresse zugeführt, welche dieselbe so schnell als möglich zu Briketts formt. Als Bitumen wendet man vorzugsweise natürlichen Asphalt an, obwohl man auch künstliches Bitumen, wie man es als Nebenprodukt aus dem Rohpetroleum gewinnt, benutzen kann. Da der natürliche Asphalt jedoch für den vorliegenden Zweck zu spröde ist, so ist es von Vorteil, diesem durch einen Zusatz von künstlichem Bitumen eine gröſsere Elastizität und Zähigkeit zu verleihen. (Patentbl. **21.** 269. DRP. 108197. 2/11. 98.)

Frank Rhind, Bridgeport, V. St. A.,' *Acetylenentwickler mit abschlieſsbarem Dochtrohr.* Die Vorrichtung bezweckt, bei Acetylenentwicklern, bei denen die Zuführung des W. zum Calciumcarbidbehälter mittels eines in einem Rohr befindlichen Dochtes aus wasseraufsaugendem Stoff geschieht, den Wasserzutritt zum Cardidbehälter abzusperren. (Patentbl. **21.** 230. DRP. 106765. 7/2. 99.)

Adolf Forcher, Budapest, *Acetylenentwickler mit zwangläufigem Verschluſs der*

Wasser- und Gasleitung durch den Wasserbehälterdeckel. (Patentbl. **21.** 231. DRP. 107331. 3/10. 97.)

Edmond Pestel, Crouy, Frankreich, *Acetylenentwickler mit von der Glasglocke bethätigtem Carbidtauchkorb.* (Patentbl. **21.** 231. DRP. 107334. 16/4. 98.)

Emmanuel Yvonneau, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbidpatronen.* 16 Tle. Glucose und 4 Tle. fettes Öl werden in einem mit Rührwerk ausgerüsteten Gefäfse auf etwa 100°, 80 Teile zerkleinertes Carbid in einem anderen Gefäfse auf etwa 300° erhitzt. Das h. Carbid wird dann in das Zuckerfettgemisch in kleinen Mengen eingetragen und das Ganze auf einer Temperatur von 180° gehalten. Ist die Mischung gleichartig geworden, so wird sie, noch heifs, zu Stangen geformt, die zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit einem Firnisüberzug versehen werden. Will man diese Carbidstangen zur Acetylenerzeugung benutzen, so wird ein Teil der Schutzschicht abgekratzt. Der Einw. des W. ausgesetzt, liefern sie eine regelmäfsige, von Nachentwickelungen freie Gasentwickelung. (Patentbl. **21.** 195. DRP. 107574. 21/12. 97.)

Hans Berger, Berlin, *Acetylenentwickler mit die einzelnen Carbidbehälter trennenden senkrecht durchlaufenden Scheidewänden.* (Patentbl. **21.** 304. DRP. 107575. 7/4. 98.)

Franz Fikentscher, Zwickau i. S., *Einfüllvorrichtung für Acetylenentwickler.* Die im Patent 95990 beschriebene Vorrichtung ist derart weiter gebildet, dafs sie für mehrere neben einander liegende Carbidbehälter, die in einem durch einen Deckel geschlossenen Raum untergebracht sind, verwendbar ist. (Patentbl. **21.** 195. DRP. 107577. 3/1. 99.; Zus.-Pat. zu 95990. 12/3. 97.; vgl. C. **98.** I. 1221.)

Charles Stewart Forbes, Schlofs Newe, Strathdon, Aberdeenshire, Schottland, *Acetylenentwickler mit selbstthätiger absperrbarer Wasserzuflufsregelung.* (Patentbl. **21.** 304. DRP. 107780. 19/8. 98; Zus.-Pat. zu 104284. 7/7. 98; vgl. C. **99.** II. 1005.)

Auguste Emile Thinault, Chinon, Indre, und **Marius Dreyfus**, Paris, *Acetylenentwickler mit Wasserzuführung durch kapillar ausgebildete Rohre.* (Patentbl. **21.** 330. DRP. 107785. 22/4. 99.)

H. Lannois, Arc-en-Barrois, Frankreich, *Acetylenentwickler mit selbstthätig sich regelndem Wasserzuflufs.* (Patentbl. **21.** 331. DRP. 107860. 16/12. 98.)

J. F. P. Ackermann, Marseille, *Acetylenentwickler mit durch einen Schwimmkörper geregelter Carbidzufuhr.* (Patentbl. **21.** 280. DRP. 108031. 2/9. 98.)

Alfred Stern, Charlottenburg, *Verfahren zum Reinigen von Acetylen.* Die durch Chlorkalk eingeleitete Reinigung des Acetylens wird mit Hilfe von Paraffinöl, bezw. anderen organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Eg., A., Bzl., welche die aus der Behandlung mit Chlorkalk herrührenden Verunreinigungen an organischen Chlorverbindungen absorbieren, vervollständigt. Indessen gestattet die Anwendung dieser Lösungsmittel auch die Entfernung der dem rohen Acetylen anhaftenden organischen schwefel- und phosphorhaltigen Verbindungen, so dafs man jene Reinigungsmittel auch an sich, ohne den Chlorkalk, verwenden kann. (Patentbl. **21.** 304. DRP. 108244. 3/7. 98.)

Clemens Wehner, Leipzig, und **Max Kandler**, Markranstädt, *Verfahren zur Darstellung von in Formen geprefstem Calciumcarbid.* Dem aus einer mäfsig erhitzten Trommel während deren Drehung herausfallenden zerkleinerten Carbide wird gemahlener Zucker beigemischt. Die gründlich mit geschmolzenem Zucker bedeckte h. Carbidmasse wird in mit Paraffin ausgestrichene erwärmte Formen eingeprefst. Die fertigen Stücke können noch paraffiniert werden. (Patentbl. **21.** 304. DRP. 108325. 19/6. 98.)

Fette, Öle und Kerzen. **Heinrich Varenkamp**, Göttingen, *Kerzendocht.* Der Kerzendocht ist mit leicht schm. Metalldrähten verwirkt, wodurch ein schnelleres Schmelzen des in der Nähe des Dochtes liegenden Kerzenmateriales veranlafst wird. Infolge dessen entsteht in der Mitte des Lichtes eine tiefere Aushöhlung, in welcher sich das geschmolzene Kerzenmaterial sammelt, so dafs das Licht nicht so leicht tropft. Da ferner dasjenige Kerzenmaterial, welches bei den bisher gebräuchlichen

Lichten herunter träufelte, mit verbrennt, so hat die neue Kerze eine längere Brenndauer und ist daher billiger. Das Metall verbrennt gleichzeitig mit dem Docht. (Patentbl. **21**. 303. DRP. 108341. 5/1. 99.)

William Appleby Smith, Cleveland, V. St. A., *Verfahren zum Reinigen von Erdöl.* Schwefelhaltige Erdöle werden mit einer zur Gruppe der Terpene gehörigen Verb. bis zum beginnenden Sieden erhitzt, worauf das abgekühlte Gemisch einer Nachreinigung mit Schwefelsäure unterworfen wird. (Patentbl. **21**. 303. DRP. 108364. 28/12. 97.)

Carl Schmidt, Magdeburg-Buckau, *Verfahren zur Verarbeitung von Wollfett auf Fettsäuren und Seifen einerseits und Fettalkohole, bezw. Lanoglycerine andererseits.* Destilliertes Wollfett oder beliebige Fraktionen desselben werden mit alkoh. Alkalien, bezw. alkoh. Ammoniak behandelt. Hierbei geht der gröfste Teil der Fettsäuren in Lsg., während sich an der Oberfläche der Fl. ein Öl abscheidet, welches die unverseifbaren Substanzen enthält. Die Seifenlsg. wird abgezogen, durch Dest. vom A. befreit und kann für sich oder im Gemisch mit anderen Fetten auf Seifen oder auch auf Fettsäuren verarbeitet werden. Das ungelöst gebliebene Öl, welches neben der unverseifbaren Substanz noch geringe Mengen Fettsäuren enthält, wird mit alkoh. Alkalien ausgekocht und der A. abdestilliert. Der Rückstand wird in Ä., Bzn. oder dergl. gel., und die etwa vorhandenen Seifen werden ausgewaschen. Man kann auch so verfahren, dafs das mit alkoh. Alkalien behandelte Öl mehrfach mit Chlorcalciumlsg. und h. W. ausgewaschen und nach dem Trocknen durch Filtrieren, Zentrifugieren oder auf anderem mechanischen Wege von etwa suspendierten Seifen befreit wird. (Patentbl. **21**. 194. DRP. 107732. 26/2. 97.; Zus.-Pat. zu 99502. 29/7. 96.; vergl. C. **99**. I. 396.)

Nahrungsmittel. **Phil. Schach**, Freimersheim b. Alzey, *Verfahren zum Emulgieren von Fett und Milch.* Milch- und Fettstrahlen treffen, aus den Spalten einer Zentrifuge ausgeschleudert, auf einander und verbinden sich. Da die Milch bei diesem Verf. nicht erwärmt zu werden braucht, wird ein vom Kochgeschmack freies Produkt erzielt. (Patentbl. **21**. 342. DRP. 106729. 22/5. 98.)

Fritz Dippel, Heidelberg, *Schutzhülle aus vulkanisiertem Gummi für Eier oder Früchte.* Eier oder Früchte werden dadurch konserviert, dafs man dieselben mit einer Schutzhülle aus vulkanisiertem Gummi versieht. (Patentbl. **21**. 202. DRP. 106730. 12/10. 98.)

A. Dubuisson, Schaerbeek-lez-Bruxelles, *Apparat zum Erwärmen und Sterilisieren von Fetten, Butter u. dgl.* (Patentbl. **21**. 342. DRP. 107372. 28/1. 99.)

Rudolf Emmerich, München, *Verfahren zur Konservierung ganzer und geteilter Schlachttiere.* Nachdem die Tiere unter Benutzung aseptischer Vorsichtsmafsregeln geschlachtet und eventuell in möglichst grofse Stücke geteilt worden sind, werden die Oberflächen der Gewebe und Schnitte mit Eisessig behandelt. Hierauf wird das Fleisch in sterilisiertes und mit Kochsalz imprägniertes Sägemehl verpackt. (Patentbl. **21**. 252. DRP. 107527. 18/1. 98.)

C. F. Boehringer u. Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von reinen Albumosen aus Pflanzeneiweifs.* Man läfst Pflanzeneiweifs mit phosphorsaurem oder schwefelsaurem Magenauszug oder einer entsprechend sauren Pepsinlsg. verdauen und führt hierauf die S. durch geeignete Basen in unl. Salze über. Nachdem die Albumosenlsg. abfiltriert worden ist, wird dieselbe zur Entfernung etwa vorhandener Peptonspuren in A. gegossen, worauf die ausgeschiedenen Albumosen getrocknet und pulverisiert werden. (Patentbl. **21**. 252. DRP. 107528. 26/1. 98.)

Ludwig Bernegau, Hannover, *Verfahren zum Aufschliefsen von Kolanüssen mit phosphorsaurem Natrium.* Kolanüsse werden mit der zehnfachen Menge W., dem ungefähr 1 g phosphorsaures Natrium pro Kilogramm Nüsse zugesetzt ist, 4 Stunden lang gekocht. Nachdem das Prod. geklärt und im Vakuum eingedampft worden ist, erhält man ein haltbares, in Milch lösliches und zur Herstellung von Genufsmitteln geeignetes Extrakt. Ein zweites Prod., welches namentlich als Futtermittel verwendet werden kann, wird dadurch erhalten, dafs man den Rückstand der ersten Auskochung mit W., welches ungefähr 25 g phosphorsaures Natrium pro Kilogramm

Nüsse enthält, längere Zeit unter hohem Druck kocht und die erhaltene Lsg. filtriert und eindampft. (Patentbl. **21**. 252. DRP. 107529. 4/11. 98.)

Otto Gerhard Christoph Ludwig Joseph Overbeck, Grimsby, Lincoln, England, *Verfahren zur Herstellung eines Nährextraktes aus Hefe.* Der durch Kochen verflüssigten und auf mindestens 60° abgekühlten Hefe werden Malzkeime zugefügt, worauf nach erfolgter Einw. der Malzpeptase die Mischung gekocht, filtriert und eingedampft wird. (Patentbl. **21**. 252. DRP. 107737. 21/12. 98.)

Otto Schmidt, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Kunstbutter unter Zusatz von gemischten Glyceriden der Fettsäuren.* An Stelle der Glyceride der flüssigen Fettsäuren werden der Margarine gemischte Glyceride zugesetzt, bei welchen die Hydroxyle des Glycerins teils durch die Säureradikale der flüchtigen, teils der höheren Fettsäuren ersetzt sind. (Patentbl. **21**. 342. DRP. 107870. 27/11. 98.; Zus.-Pat. zu 102539. 22/4. 98.; vgl. C. **99**. II. 240.)

Fritz Prignitz, Adolph Albrecht und **Theodor Kunberger**, Altona. *Fischräucherapparat.* (Patentbl. **21**. 342. DRP. 107872. 2/4. 99.)

Georg Eichelbaum, Charlottenburg, *Überführung von Fleischfaser in Albumosen durch Kochen mit Calciumbisulfitlösung oder wässeriger schwefliger Säure.* Zerkleinerte, fett- und leimfreie Fleischfaser wird mit Calciumbisulfitlsg. oder wässeriger schwefliger S. in einem geschlossenen Gefäfs auf ungefähr 100° erhitzt und in dem erhaltenen Brei etwa noch vorhandene Säure mit Kalkhydrat abgestumpft. In dem Filtrat wird der noch darin enthaltene Kalk durch Einleiten von Kohlensäure abgeschieden, worauf man nach abermaliger Filtration und nach dem Eindampfen der Lsg. ein gelblich weifses Pulver erhält, das in W. ll. ist und aus peptonfreien Albumosen besteht. (Patentbl. **21**. 289. DRP. 107873. 2/10. 97.)

Gebrüder Linde, Dortmund, *Verfahren zur Röstung eines aus Kaffeebohnen und Malz bestehenden Gemenges.* Gerstenmalz, welches zuvor aufgeweicht und bis zu einem bestimmten Grade wieder getrocknet worden ist, wird im Gemenge mit rohen Kaffeebohnen geröstet. Das Röstaroma des Kaffees wird dabei auf das Malz übertragen und dadurch der unangenehme Geschmack und Röstgeruch des Malzes beseitigt. Der Wassergehalt des mit dem rohen Kaffee vermengten Malzes beträgt ca. 60—63%. Nur bei einem solchen Feuchtigkeitsgehalt des Malzes soll ein brauchbares Resultat erhalten werden. (Patentbl. **21**. 342. DRP. 108052. 28/1. 97.)

H. Bremer, München, *Verfahren zur Darstellung löslicher Eiweifspräparate aus Fleisch, Fleischmehl oder eiweifsreichen Pflanzenstoffen.* Fleisch, Fleischmehl oder eiweifsreiche Pflanzenstoffe werden mit Ammoniak in Lsg. oder in Gasform oder mit Lsgg. leicht dissociierender Ammoniumverbindungen unter Druck bei höherer Temperatur behandelt. Die ammoniakhaltigen Substanzen können auch eine zur Bindung der Eiweifsstoffe eben genügende Menge Alkali oder Alkalicarbonat enthalten. Die auf diese Weise gewonnenen Eiweifslsgg. werden durch Dekantieren oder Filtrieren von etwa vorhandenen Verunreinigungen befreit und dann im Vakuum bei einer unter der Koagulationstemperatur der Eiweifsstoffe liegenden Temperatur zur Trockene eingedampft. (Patentbl. **21**. 289. DRP. 108053. 15/5. 97.)

Gärungsgewerbe. **Emil Kersten**, Richmond, Henrico, Virginia, V. St. A. *Vorrichtung zum möglichst gesonderten Abziehen klaren Bieres oder dergl. von dem unter ihm befindlichen trüben Biere oder Bodensatz.* (Patentbl. **21**. 213. DRP. 106488. 20/12. 98.)

E. Jacobsen, Charlottenburg, *Verfahren zur Geschmacksverbesserung unvergorener Auszüge aus Getreidemalz durch Behandlung derselben mit Wasserstoffsuperoxydlösungen.* Unvergorene Auszüge aus Getreidemalz werden, um ihren Geschmack zu verbessern, bezw. um sie geschmacklos zu machen, mit einer Wasserstoffsuperoxydlsg. behandelt, indem man 100 g käufliches Malzextrakt mit 16 ccm einer 30%ig. Wasserstoffsuperoxydlsg. (0,5% H_2O_2) eine Stunde stehen läfst, darauf $^1/_2$ Stunde kocht, vom ausgeschiedenen Eiweifs abfiltriert und eindampft. (Patentbl. **21**. 322. DRP. 107500. 29/3. 99.)

Schlufs der Redaktion: den 16. April 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 19. 9. Mai.

Anorganische Chemie.

Edward John Russell und **Norman Smith**, *Die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff.* (J. Chem. Soc. London **77**. 340—52. Manchester. The Owens College. — C. **1900**. I. 649.) POSNER.

A. E. Tutton, *Vergleichende krystallographische Untersuchung der Doppelselenate der Reihe* $R_2M(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$. *Teil I. Salze, in denen M Zink ist.* Es wurden die Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze verglichen. Immer nimmt Rubidium eine Zwischenstellung ein, doch ist der Ersatz von Rubidium durch Cäsium meist von einer gröfseren Änderung begleitet, als von Kalium durch Rubidium. Zur Vergleichung kamen: die Axenwinkel, die Krystallwinkel, die Axenverhältnisse, der Habitus, die Dichte, das Molekularvolum, die topischen Axen, die Lage des optischen Ellipsoids in der Symmetrieebene zu den Krystallaxen, der mittlere Brechungsindex, die Doppelbrechung, die Winkel der optischen Axen und ihre Änderung bei der Erwärmung, die Molekularrefraktion und die Molekulardispersion. Der Ersatz des Schwefels durch Selen ist von ähnlichem Einflufs wie der eines Alkalimetalls durch ein solches von höherem Atomgewicht. Der Einflufs der Änderung des Alkalimetalls ist bei den Selenaten meist geringer als bei den Sulfaten. (Proc. Royal Soc. London **66**. 248—50. [15/3.*].) BODLÄNDER.

Leonh. Wacker, *Zur Ätiologie der Chlorentwickelung mittels Mangansuperoxyd.* Mangansuperoxyd wird durch HCl bei intermediärer B. von Mangantetrachlorid unter Abspaltung von Cl zu Mangandichlorid abgebaut. Umgekehrt entsteht MnO_2 aus $MnCl_2$, wenn man kryst. Dichlorid in konz. HCl löst, unter Kühlung Cl einleitet und die Fl. in viel w. W. eingiefst. (Chem.-Ztg. **24**. 285. 4/4.) WOY.

H. Moissan und **P. Lebeau**, *Über einen neuen gasförmigen Körper: Schwefelperfluorid* SF_6. Durch Einw. von Fluor auf Schwefel wurden zwei gasförmige Verbb. gewonnen, von denen die eine durch KOH absorbiert, die andere nicht absorbiert, aber durch Natriumdämpfe zersetzt wird. Das nicht durch KOH absorbierte Gas ist das Schwefelperfluorid, SF_6, ein farbloses, geruchloses, geschmackloses, nicht brennbares Gas, welches bei $-55°$ zu einer weifsen krystall. Masse erstarrt, die wenig oberhalb ihres F. sd. Das Schwefelperfluorid ist swl. in W., wl. in A. Trotz des reichen Fluorgehaltes verhält sich dieses Gas bei den meisten Rkk. merkwürdig träge, wie Stickstoff. Beim Durchschlagen eines elektrischen Funkens wird das Gas nur partiell zers. Beim Erhitzen mit Wasserstoff erleitet das Schwefelperfluorid keine Änderung; läfst man einen elektrischen Funken durch das Gemisch schlagen, so scheidet sich ein hellgelber fester Körper auf den Gefäfswandungen ab. Bei dieser Rk. bildet sich zuerst HF und H_2S, welche dann aufeinander in Ggw. des Glases einwirken unter B. von Schwefel, Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäure. Eingehender berichten die Vff. über die Einw. der Halogene, des O, S, Se, As, P, B, Si, C, der Metalle und einiger Gase auf das Schwefelperfluorid. (C. r. d. l'Acad. d. sciences **130**. 865—71. [2/4.*].) HESSE.

H. Moissan und **P. Lebeau**, *Über das spezifische Gewicht und die Analyse des Schwefelperfluorids.* Das zur Unters. verwandte Schwefelperfluorid (s. vorsteh. Ref.) wurde durch Erstarrenlassen und mehrfache fraktionierte Dest. unter Abscheidung der ersten, eine Spur N enthaltenden Anteile gereinigt. Die D. ergab sich zu 5,03. Die chemische Zus. des Gases wurde auf verschiedenen Wegen ermittelt u. übereinstimmend Zahlen erhalten, welche die Formel SF_6 ergaben. Hierdurch wird die Hexaatomizität des Schwefels bestätigt. Sehr auffallend ist die Thatsache, dafs zwei so aktive Körper wie Schwefel und Fluor durch gegenseitige Sättigung ihrer Affinitäten eine so träge Verb. bilden, welche durch schm. KOH u. Na nicht angegriffen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 984—88. [9/4.*].) Hesse.

Walter Noel Hartley und **James J. Dobbie**, *Die Absorptionsspektren von Ammoniak, Methylamin, Hydroxylamin, Aldoxim und Acetoxim.* (J. Chem. Soc. London **77**. 318—27. — C. **1900**. I. 581.) Posner.

H. Pélabon, *Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelantimon.* Bei Temperaturen über 360° wirkt H auf krystall. Schwefelantimon unter B. von H_2S und Sb ein. Unter denselben Bedingungen greift H_2S das Sb unter B. von Sb_2S_3 an. Vf. hat das Gleichgewicht dieser beiden Rkk. in geschlossenen Röhren studiert u. kommt zu dem Resultat, dafs bei Ggw. der vier Körper der Grenzwert des Gasgemisches nur von der Temperatur abhängt. Der Wert des Verhältnisses des Partialdruckes der H_2S zum Gesamtdruck des Gemisches wächst mit der Temperatur. Dieses Resultat ist in vollständiger Übereinstimmung mit dem Gesetz der Verschiebung des Gleichgewichtes durch die Temperatur, wenn man annimmt, dafs die Gleichung:

$$Sb_2S_3 + 3H_2 = 3H_2S + 2Sb$$

unter den Versuchsbedingungen ebenso wie bei 15° von einer Wärmeabsorption begleitet ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 911—14. [2/4.*].) Hesse.

Edward John Russell, *Der Einflufs des „status nascendi" auf die Vereinigung von trockenem Kohlenoxyd und Sauerstoff.* (J. Chem. Soc. London **77**. 361—71. — C. **1900**. I. 650. Manchester. The Owens College.) Posner.

Paul Lebeau, *Über ein Verfahren zur Darstellung von Alkaliarseniden und -antimoniden und einiger Legierungen der Alkalimetelle.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 250—53. 5/4. — C. **1900**. I. 650.) Hesse.

Edward Divers und **Tamemasa Haga**, *Kaliumnitritohydroximidosulfate und die Nichtexistenz der Dihydroxylaminderivate.* (J. Chem. Soc. London **77**. 432—40. — C. **1900**. I. 753. Tokio. Imperial University.) Posner.

Edward Divers und **Tamemasa Haga**, *Identifikation und Konstitution von Fremy's „sulfazotierten Salzen des Kaliums".* (J. Chem. Soc. London **77**. 440—46. — C. **1900**. I. 753.) Posner.

Edward Divers und **Masataka Ogawa**, *Ammoniumamidosulfit.* (J. Chem. Soc. London **77**. 327—35. — C. **1900**. I. 651.) Posner.

Edward Divers und **Masataka Ogawa**, *Über die Produkte, die beim Erhitzen von Ammoniumsulfiten, -thiosulfat und -trithionat entstehen.* (J. Chem. Soc. London **77**. 335—40. — C. **1900**. I. 651.) Posner.

Geelmuyden, *Über die reduzierende Wirkung des Calciumcarbids.* Erhitzt man 52 g Borsäureanhydrid und 100 g Calciumcarbid 5 Min. im elektrischen Ofen, so entsteht *Borcalcium*, B_6Ca (vgl. Moissan und Williams, C. r. d. l'Acad. des sciences

125. 629; C. **97**. II. 1095). — *Eisenpyrit* liefert beim Erhitzen (15 Min.) mit Calciumcarbid im elektrischen Ofen Eisen und Calciumsulfid nach der Gleichung:

$$FeS_2 + 2CaC_2 = Fe + 2CaS + 4C.$$

Panabas giebt, in der gleichen Weise behandelt, Cu und Fe, welche als Verunreinigungen in dem Mineral enthalten waren. Das Antimon verflüchtigt sich vollständig, und der Schwefel verbindet sich mit dem Ca. — Auch Galen und Stibin werden in gleicher Weise reduziert. Der S verbindet sich mit dem Ca, u. die Metalle werden verflüchtigt. — *Magnesiumsulfid*, welches durch Kohle nicht reduziert wird, wird mittels Calciumcarbid gleichfalls zerlegt. *Aluminiumsulfid* ist dagegen durch Calciumcarbid ebenso wenig reduzierbar wie durch Kohle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1026—29. [9/4.] Lab. von Moissan.) Hesse.

de Forcrand, *Bildungswärme des wasserhaltigen und wasserfreien Strontiumdioxyds.* Gel. Strontian verhält sich dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber fast genau so wie Baryt. Die Oxydhydrate, welche dabei entstehen, sind aber so vollkommen unl., daſs man die Neutralisationswärmen der Körper in Lsg. nicht bestimmen kann. Vf. berichtet in analoger Weise wie früher (S. 845) über die thermischen Erscheinungen, welche er bei Einw. von $^1/_2$, 1 und 2 Mol. H_2O_2 auf SrO beobachtete. Aus seinen Unterss. folgert der Vf., daſs die Bildungswärme des Strontiumdioxydhydrats (ausgehend von H_2O_2 gel. und SrO gel.) +26,576 Cal. beträgt. Die Lösungswärme in H_2Cl_2 beträgt +1,744 Cal. Die Zahl +26,576 Cal. ist nur ca. 1 Cal. gröſser, als der früher (l. c.) für Bariumdioxydhydrat ermittelte Wert von +25,497 Cal. Für das wasserfreie Strontiumdioxyd entwickelt Vf. nachfolgende Gleichungen:

SrO (fest) + O (gasförmig) = SrO_2 (fest) ········	+ 10,875 Cal.
Sr (fest) + O_2 (gasförmig) = SrO_2 (fest) ·········	+142,075 „
SrO_2 (fest) + $9H_2O$ (flüssig) = $SrO_2 \cdot 9H_2O$ (fest) ···	+ 20,481 „
SrO_2 (fest) + $9H_2O$ (fest) = $SrO_2 \cdot 9H_2O$ (fest) ·····	+ 7,611 „

Also für $1H_2O$ (flüssig): +2,275, für $1H_2O$ (fest): +0,845 Cal. Für Bariumdioxyd ergeben sich die Werte:

BaO (fest) + O (Gas) = BaO_2 (fest) ·············	+12,10 Cal.
BaO_2 (fest) + $10H_2O$ (flüssig) = $BaO_2 \cdot 10H_2O$ (fest) ···	+18,20 „
Für $10H_2O$ fest ························	+ 3,90 „

Also für 1 Mol. H_2O fest: 0,39 Cal., für 1 Mol. H_2O (flüssig) +1,82 Cal. Dieser Vergleich zeigt, daſs die Peroxydationswärme des wasserfreien SrO um 1 Cal. kleiner ist, als die des BaO, wodurch erklärt wird, daſs das wasserfreie Strontiumdioxyd weniger beständig und weniger leicht oxydfrei zu erhalten ist. Seine Dissociationstension ist gröſser. — Das umgekehrte ist beim gefällten Dioxydhydrat der Fall. Das Strontiumdioxyd hat also für W. eine gröſsere Affinität, als das Bariumdioxyd. Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf gel. Strontian also immer mit fast ebenso groſser Wärmeentw., wie eine starke S. ein. Der Nd. $SrO_2 \cdot 9H_2O$ ist sein neutrales, wasserhaltiges Salz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1017—19. [9/4.*].) Hesse.

Eug. Demarçay, *Über eine neue Methode zur Fraktionierung einiger seltener Erden.* Vf. hat sich in eingehender Weise mit der Isolierung des neuen Elements Σ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 728; C. **96**. I. 1052) befaſst, aber trotz einer Vergröſserung der angewandten Menge Material und einer sehr groſsen Reihe von Krystallisationen (mehr als 800) wurde das erstrebte Ziel nicht erreicht. Eine neue Trennungsmethode, welche darin besteht, daſs die Magnesiadoppelnitrate in HNO_3 umkrystallisiert werden, führte nicht allein zum Ziel, sondern die Methode erwies sich auch für andere Trennungen als überraschend bequem und gut. Die Magnesia-

nitrate, welche bisher nur beim La und Ce beobachtet worden sind, existieren auch für die anderen seltenen Erden bis zum Holmium. Ausnahme: Yttrium. Diese Salze haben die allgemeine Formel $M_2(NO_3)_6 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$. Das am wenigsten l. Salz ist das des La. Die Löslichkeit und Unbeständigkeit der Salze wächst mit der Erhöhung des Mol.-Gew. der seltenen Erde. So z. B. lösen bei 16° 100 ccm HNO_3 (D. 1,3) etwas weniger als 2 g Neodymsalz, ca. 3 g Samariumsalz u. ca. 5 g Gadoliniumsalz. Wenn Neodym und Samarium vorliegt, so kann man in wenigen Tagen bei nur vier Fraktionen fast reines Neodym und neodymfreies Samarium erhalten. — Die Trennung des Samariums vom Σ dauert länger. Es sind 8—10 Fraktionen bei günstigen Bedingungen nötig. Die Abscheidung des Samariums vom Gadolinium ist leichter, so dafs man ziemlich leicht gröfsere Mengen reines Samarium darstellen kann. Zur Abtrennung des Σ vom Gadolinium sind dagegen mindestens 12 Fraktionierungen nötig. — Yttrium wird mit den am leichtesten l. Anteilen (Ytterbium, Thulium, Erbium) gewonnen. Die Ggw. einer gröfseren Menge Yttrium wirkt störend.

Das Verf. der Krystallisation in HNO_3 bietet grofse Vorteile, wenn es sich darum handelt, seltene Erden zu trennen, welche kein Element mit niedrigerem Atomgewicht als das des Gadoliniums enthalten. Die Löslichkeit der Nitrate in HNO_3 wird bei wachsendem Atomgewicht, ausgehend vom Lanthannitrat, rasch kleiner, erreicht für Gadoliniumnitrat ein Minimum, wird dann langsam gröfser und erreicht beim Ytterbium wieder einen hohen Grad. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1019—22. [9/4.*].) Hesse.

C. Pagel, *Über eine neue Methode zur Darstellung von Chromdoppelsulfaten.* Behandelt man Kaliumdichromat u. KCl mit H_2SO_4, so erhält man nur hexagonale Krystalle, bei Anwendung von NaCl u. Natriumdichromat in Ggw. einer organischen Substanz entstehen prismatische Krystalle. Die mkr. Unters. derselben ergab, dafs sie sehr wahrscheinlich dem hexagonalen System angehören. Die grüngefärbten Krystalle haben die Zus. $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4$, sind unl. in W. und SS., werden beim Erhitzen violett und nehmen beim Abkühlen wieder ihre normale grüne Farbe an. Die Verbindung ist dem Chromkalisulfat $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$ von Étard (C. r. d. l'Acad. des sciences **84**. 1089) analog. — Schmilzt man in einem Tiegel ein Gemenge von 100 g Natriumdisulfat, 50 g Ammoniumsulfat und 20 g Chromsulfat, so entsteht ein in grünen Nadeln krystallisierendes Salz von derselben Zus., wie sie das oben beschriebene Salz zeigt. Wird das Gemisch vor dem Erhitzen mit H_2SO_4 durchtränkt und dann bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, so entsteht das von Wernicke (Poggendorff's Ann. **159**. 579) beschriebene Salz $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1030—32. [9/4.*] Nancy. Ecole supér. de Pharm.) Hesse.

Fonzes-Diacon, *Über ein krystallisiertes Manganselenid u. über ein Oxyselenid.* Durch Einw. von H_2Se auf eine schwach salzsaure Manganacetatlsg., durch Reduktion von Manganseleniat mit Kohle im elektrischen Ofen und durch Schmelzen des gefällten Manganselenids bei hoher Temperatur wurde *Manganselenid*, MnSe, in kubischen Krystallen, D^{15}. 5,59, sehr leicht zers. durch verd. SS., etwas veränderlich beim Kochen mit W., erhalten. — Prismatisches Manganselenid, MnSe, entsteht bei der Einw. von Selenwasserstoff auf Manganchlorid, welches auf Rotglut erhitzt ist. — Ein *Manganoxyselenid* wird erhalten, wenn Manganseleniat bei hoher Temperatur durch Wasserstoff reduziert wird, grünes Pulver, verbrennt in O unter B. von SeO_2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1025—26. [9/4.*].) Hesse.

Albert Granger und **Gaston Didier**, *Über ein Nickelarsenid.* Erhitzt man Nickel, welches durch Reduktion von Nickeloxalat mit H dargestellt ist, in einem

Strom von Arsentrichlorid auf 600°, so verwandelt das As sich allmählich in *Nickelarsenid*, Ni_3As_2, welches dem von WÖHLER aus den Rückständen der Smaltedarst. bereiteten unreinen kryst. Arsenid, Ni_3As_2, gleicht. Das auf obigem Wege gewonnene Nickelarsenid hat eine andere Zus. als das durch Einw. von PCl_3 entstehende Nickelphosphür, Ni_2P. Die Eigenschaften des Arsenids sind aber mit denen des Phosphürs vergleichbar. Wie dieses wird es beim Erhitzen zers., ist l. in HNO_3 und Königsw., durch Chlor und schm. Alkalien leicht angreifbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 914—15. [2/4.*] Paris. Fakultät d. Wiss. Unters.-Lab.) HESSE.

Maurice François, *Bildung von Monomerkurammoniumjodid durch mäfsige Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf Merkurdiammoniumjodid.* Vf. kommt nochmals auf die früher (S. 583) beschriebenen Rkk., insbesondere auf die Zus. der entstehenden Lsg. und die B. von Monomerkurammonium zurück. Die eingehende Beschreibung der Darst. des Monomerkurammoniums wird später erfolgen. Sie besteht im wesentlichen darin, dafs durch allmähliches Zusetzen von konz. HNO_3 zu $HgJ_2 \cdot 2NH_3$ ein Gemenge von Merkurdiammoniumjodid und Monomerkurammoniumjodid gewonnen und das getrocknete Gemisch mit Ä. behandelt wird, wodurch alles Merkurdiammoniumjodid weggewaschen wird. Das Monomerkurammoniumjodid krystallisiert in weifsen, mkr. Krystallen; es unterscheidet sich vom Merkurdiammoniumjodid darin, dafs es an der Luft nicht rot wird und unl. in Ä. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1022—24. [9/4.*].) HESSE.

Ed. Defacqz, *Über das Wolframdiphosphid.* Durch Einw. von trockenem, gasförmigem Phosphorwasserstoff auf Wolframhexachlorid bei 450° wird das *Wolframdiphosphid*, WP_2, schwarze, krystallinische Substanz, D. 5,8, unl. in CS_2, W., A., Ä., Chlf., erhalten. Die Verb. oxydiert sich nicht an der Luft in der Kälte, ist nicht ohne Zers. schmelzbar, giebt bei Einw. von flüssigem Chlor bei 60° ein Chlorphosphid. Kupfer zers. das Diphosphid bei 1200° unter B. von Kupferphosphid und Wolfram. Eisen giebt bei derselben Temperatur ein *Eisenwolframdoppelphosphid*. H_2S wirkt bei 500° unter B. des Disulfids ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 915—17. [2/4.*] Ecole supér. de Pharm. Lab. von MOISSAN.) HESSE.

Organische Chemie.

P. Lefebvre, *Einwirkung von Amylchlorid auf Calciumcarbid.* Leitet man Amylchloriddämpfe über Calciumcarbid, welches auf Rotglut erhitzt ist, so entsteht ein Gemenge der beiden Amylene, nämlich das *Methyl-2-buten-1*, Kp. 31—32°, D°. 0,673, und das *Methyl-2-buten-2*, Kp. 37—39°, D°. 0,679, und aufserdem Chlorverbb., und zwar ein Gemenge von Amylchloriden: *tertiäres Amylchlorid*, Kp. 84—89°, D°. 0,880, und *sekundäres Amylchlorid*, Kp. 89—94°, D°. 0,884. Aufserdem wird bei der Rk. noch Acetylen gebildet. Die Rk. erfolgt daher im wesentlichen der Gleichung:

$$C_2Ca + 2C_5H_{11}Cl = C_2H_2 + 2C_5H_{10} + CaCl_2,$$

wie Vf. noch durch eine eingehende quantitative Unters. der Reaktionsprodd. feststellte. (C. r. d. l'Acad. des siences **130**. 1036—39. [9/4.*].) HESSE.

Giovanni Ortoleva, *Einwirkung von Jod auf die Malonsäure in Pyridinlösung.* (Vgl. Gaz. chim. ital. **29**. I. 503; C. **99**. II. 527.) Statt eines Jodderivates der Malonsäure erhielt Vf. beim vorsichtigen Zufügen von 5 g pulverisiertem Jod zu einer Lsg. von 2 g Malonsäure in 5 g Pyridin ein *basisches Jodhydrat des Pyridinbetains*, $C_5H_5N \cdot J \cdot CH_2 \cdot COOH \cdot C_5H_5\overline{N \cdot CH_2 \cdot CO}$ (N und CO durch O verbunden). Aus A. weifse, luftbeständige Nadeln, unl. in Ä., sll. in W., die bei 175—180° sich schwärzen und bei 250—252° unter

Zers. schm. Der Körper l. sich in Na_2CO_3 unter Gasentw., liefert mit $AgNO_3$ und Bleiacetat die entsprechenden Jodide, giebt bei der Reduktion der sauer reagierenden wss. Lsg. mit Natriumamalgam, resp. Zinkpulver und Salzsäure nach vorheriger Neutralisation mittels KOH eine schöne Blaufärbung, die beim Schütteln an der Luft verschwindet, in der Ruhe und beim Erhitzen wieder auftritt. Mit feuchtem Silberoxyd liefert der Körper beim Digerieren seiner wss. Lsg. das freie *Pyridinbetain* von GERICHTEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1251), das ein gelbrotes Platinsalz, $(C_7H_7O_2N)_2H_2PtCl_6$, F. 215° [KRÜGER (J. pr. Chem. [2] **43**. 291; **44**. 130) : 211°] giebt und mit Jodwasserstoffsäure obiges Jodhydrat zurückbildet. Ein neutrales Jodhydrat des Pyridinbetains konnte Vf. nicht gewinnen. — Zur Erklärung der B. eines basischen Jodhydrats des Pyridinbetains bei der Einw. von Jod auf Malonsäure in Pyridinlsg. nimmt Vf. nach dem Vorbild von KRÜGER (l. c.) und von ANGELI (Gaz. chim. ital. **23**. I. 430) an, dafs die zunächst entstehende, höchst unbeständige Monojodmalonsäure, $CH_2J(COOH)_2$, unter den obwaltenden Versuchsbedingungen sich sofort in CO_2 und Dijodessigsäure zersetzt, und letztere mit Pyridin reagiert. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 214—18. Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

E. E. Blaise, *Über die α-α-β-Trimethyl-β-oxyadipinsäure.* Durch Kondensation von Lävulinsäuremethylester mit Bromisobuttersäuremethylester in Ggw. von Zn wird in einer Ausbeute von 15—17% der Methylester der Laktonsäure, welche der *α-α-β*-Trimethyl-*β*-oxyadipinsäure entspricht, gewonnen. Die Rk. erfolgt nach den Gleichungen:

$$\text{I. } CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2CH_3 + (CH_3)_2CBr\cdot CO_2\cdot CH_3 + Zn = CH_3\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)(OZnBr)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3;$$

$$\text{II. } 2CH_3\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)(OZnBr)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3 + 2H_2O = ZnO + ZnBr_2 + 2CH_4O + CH_3\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot \underbrace{C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO}_{O} \text{ (I.)}.$$

Der so entstehende *Laktonsäuremethylester* (I.) ist eine ölige Fl., Kp_{19}. 162—165°, D_0^{0}. 1,1334. Beim Verseifen mit Alkalien zerfällt der Ester in Lävulinsäure und Isobuttersäure. Beim Verseifen mit verd. HCl entsteht unter partieller Zers. die *Laktonsäure*, $CO_2H\cdot C(CH_3)_2\cdot \underbrace{C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO}_{O}$, schöne Prismen, F. 108—109°, unl. in W., A. u. Ä., läfst sich nur schwer verestern. Durch Erhitzen des Na-Salzes mit C_2H_5J entsteht der Äthylester, wenig riechende Fl., Kp. 287—289°. — Pb-Salz, Nadeln, swl. in W. — Beim Erhitzen auf 175° spaltet die S. CO_2 ab unter gleichzeitiger B. einer ungesättigten S. und einer isomeren Laktonsäure. Die *Laktonsäure*, $(CH_3)_2CH\cdot \underbrace{C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO}_{O}$, ist eine schwach campherartig riechende Fl., Kp. 234—236°, unl. in W. — Die ungesättigte *Säure*, $(CH_3)_2CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2CO_2H$, ist ebenfalls flüssig, Kp. 235—237°. — Der Äthylester dieser S. hat Kp. 203—204° u. besitzt einen angenehmen, an Amylacetat erinnernden Geruch. — Die ungesättigte S. addiert 2 Atome Br unter B. einer *Dibromsäure*, F. 141—142°, und wird durch Kochen mit HBr in das entsprechende isomere Lakton verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1033—36. [9/4.*] Lille. Fakultät der Wiss.) HESSE.

Sydney Young und **Emily C. Fortey,** *Notiz über die Refraktion und magnetische Rotation des Hexamethylens.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe S. 658.) Das reine Hexamethylen und seine Derivate ergab folgende Werte für Refraktion und magnetische Rotation. *Hexamethylen.* Spezifische Rotation 0,9503. Molekulare Rotation 5,664 (t = 15°) Refraktionsvermögen:

	Refraktions-index	Spezifische Refraktion	Molekulare Refraktion
H_α	1,42673	0,54552	45,824
H_β	1,43416	0,55503	46,622
H_γ	1,43861	0,56071	47,100

t = 15° D_4^{15}. 0,78224. Dispersion $H_\gamma - H_\alpha$ = 1,276.

Monochlorhexamethylen. Magnetische Rotation. Spezifische Rotation: 1,1171. Molekulare Rotation: 7,501 (t = 13,5°). Refraktionsvermögen: D_4^{15}. 0,97923.

	Refraktions-index	Spezifische Refraktion	Molekulare Refraktion
H_α	1,45472	0,46437	55,027
H_β	1,46307	0,47289	56,038
H_γ	1,46812	0,47805	56,649

Dichlorhexamethylen. Magnetische Rotation. Spezifische Rotation: 1,2307. Molekulare Rotation: 8,955 (t = 13,5°). Refraktionsvermögen: $D_4^{15,2}$. 1,16668.

	Refraktions-index	Spezifische Refraktion	Molekulare Refraktion
H_α	1,48556	0,41619	63,677
H_β	1,49467	0,42400	64,853
H_γ	1,50218	0,43044	65,800

(J. Chem. Soc. London **77**. 372—74. Bristol. University College.) Posner.

Carl Goldschmidt, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Monomethylanilin.* Manasse und Lederer haben zuerst beobachtet, dafs bei den Phenolen der Formaldehydrest in den Phenolkern eintritt unter B. von Alkoholen, meist in die p-Stellung zu der negativen Gruppe. In der p-Phenolsulfosäure verdrängt er sogar den Sulfosäurerest. Bei den aromatischen Amidokörpern ist dieselbe Erscheinung beobachtet worden.

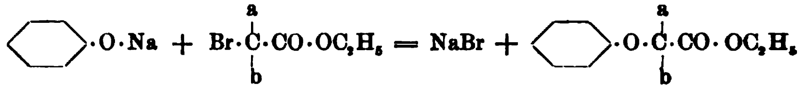
Die B. derartiger Körper gelingt auch, wenn ein H-Atom der Amidogruppe durch Säureradikale oder Alkyle ersetzt ist. Vf. hat in dieser Weise aus Säureaniliden Anhydrokörper erhalten. Aus Monomethylanilin bereitete er den p-Anhydromonomethylamidobenzylalkohol, indem bei Ggw. von HCl Formaldehyd im Überschufs auf Monomethylanilin wirken liefs. In der Kälte scheiden sich nach $^1/_2$ Stunde schneeweifse spiefsige Krystalle ab, l. in W., durch HCl wieder ausfallend. Aus der wss. Lsg. wird durch Alkalien obiger A. C_8H_9N gefällt, l. in Chlf., durch Ä. fällbar, F. 196° unter Zers. mit den Gruppen CH_2 und NCH_3 in p-Stellung. (Chem.-Ztg. **24**. 284. 4/4.) Woy.

H. Sonneborn, *Über die elektrolytische Reduktion des p-Nitroanilins.* Während bei der elektrolytischen Reduktion des p-Nitroanilins direkt p-Phenylendiamin entsteht, konnte der Vf. zum Azoxykörper gelangen, als statt des p-Nitroanilins das p-Nitracetanilid in stets neutral gehaltener Lsg. reduziert wurde. Die Anodenfl. bestand aus Sodalsg., die Kathodenfl. aus 175 ccm 90%igem A., 5,0 g Natriumacetat u. 10,8 g p-Nitracetanilid. Die Stromdichte, D_{100}., betrug 1,4 Ampère. Der Elektrolyt wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Das *Diacetyl-p-diamidoazoxybenzol*, F. 275°, schied sich gegen Ende der Elektrolyse in hellgelben Flocken aus; aus der Lsg. wurden weitere Mengen durch Abdunsten des A. gewonnen. Das bei der Verseifung entstehende *Diamidoazoxybenzol* hat F. 190° u. bildet ein grünliches Krystallpulver. Das salzsaure Salz ist wl. und löst sich in verd. Salzsäure mit schön roter Farbe.

Die Ausbeute an der Azoxyverb. ist 30—40% der theoretischen. Daneben entstehen 50—60% *Diacetyl-p-diamidobenzol*, welches aus verd. A. in gelblichgrünen, bei 160° schm. Krystallnadeln erhalten wurde. Wenn die Lsg. nicht neutral erhalten wird, so entsteht in der durch den Strom alkal. gewordenen Fl. viel p-Phenylendiamin. Auch wenn die Lsg. essigsauer ist, bildet sich viel p-Phenylendiamin neben dessen Acetylderivat.

Eine direkte weitere Reduktion des Diacetyl-p-diamidoazoxybenzols gelang nicht. Dagegen konnte nach dessen Verseifung das p-Diamidoazoxybenzol leicht in Natriumacetatlsg. mit D_{100}. 6—7 Ampère zu der Hydrazoverb. reduziert werden, die nach Eindampfen der Fl. zur Trockne durch h. Bzl. extrahiert wurde. (Z. f. Elektrochemie **6**. 609—10. 12/4. Gießen. Lab. von ELBS.) BODLÄNDER.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. XLII. Phenoxypropionsäuren und Derivate.* Vf. schließt der Beschreibung des Verlaufs der Einw. von α-Bromfettsäureestern mit den Alkoholaten der einwertigen, gesättigten Alkohole (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1748. 1940; C. **99**. II. 246. 360) die der Rk. mit *Natriumphenolaten* an (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1494). Die normale Rk. muſs nach dem Schema:



verlaufen; als „Ausweichprodd." waren ungesättigte SS. zu erwarten. Der Einfluſs der Radikale a und b ist deutlich erkennbar; die meisten ein- und zweiwertigen Phenole setzen sich mit α-Brompropionsäure-, α-Brombuttersäure-, α-Bromisobuttersäure- und α-Bromisovaleriansäureester sehr glatt um, o- und p-Nitrophenolnatrium aber nur mit α-Brompropionsäureester.

α-Phenoxypropionsäureäthylester, $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Darst. am besten aus 1 Mol. trockenem Phenolnatrium und 2 Mol. α-Brompropionsäureester bei 160° am Rückfluſskühler. Fl. Kp_{50}. 160—164°. Kp_8. 120—125°. Giebt mit 1 Mol. Natriumphenolat eine additionelle *Verb.*, $C_6H_5\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot C(OC_2H_5)(ONa)\cdot OC_6H_5$, die erst bei 190° im Vakuum in ihre Komponenten zerfällt. Der Ester wird durch Kali leicht verseift zu *α-Phenoxypropionsäure*, $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. F. 115—116°. Kp_{758}. 265—266° ohne Zers. K. 0,0775 (CENTNERSZWER). Durch Erhitzen mit p-Phenetidin auf 160° erhält man daraus: *α-Oxypropionyl-p-phenetidid*, $C_{17}H_{19}NO_3 = C_6H_5O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5$. Zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus A. F. 119°. — *β-Phenoxypropionsäure*, $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Darst. Aus Phenol, konz. wss. Natronlauge und β-Jodpropionsäure beim Kochen; Ausbeute 20%. Glänzende schuppige Krystalle. F. 97,5—98°. Kp_{771}. 235—245° ohne Zers. K. 0,0054.

Bei der Nitrierung der *α-Phenoxypropionsäure* mit rauchender Salpetersäure (vergl. PRATESI, Gaz. chim. ital. **21**. [2] 401; **22**. [1] 242) erhielt **Blumenfeld** ein Gemisch von *o- und p-Nitrosäure*, das sich nicht direkt trennen lieſs, sondern durch Reduktion mit Eisessig und Eisenpulver übergeführt wurde in die *Amidoverbindungen*, von denen die o-Verbindung Wasser abspaltet und in Morpholon übergeht. *α-Methylphen-β-morpholon*, $C_9H_9NO_2 = C_6H_4<^{NH\cdot CO}_{O-CH\cdot CH_3}$. B. Beim Eindampfen der sodaalkalischen Lsg. des Reduktionsproduktes. Farblose glänzende Krystalle aus W. F. 144—145°. *p-Amido-α-phenoxypropionsäure*, $C_9H_{11}NO_3 = NH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Aus den Mutterlaugen des Morpholons durch Versetzen mit Salzsäure und Natriumacetat. Nadeln aus W. F. 219°. In k. W. fast unl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 924—31. 9/4. [26/3.] Riga. Chem. Lab. des Polytechnikums.) RASSOW.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen.* XLIII. *α-Phenoxybuttersäure, -Isobuttersäure und -Isovaleriansäure und deren Ester. α-Phenoxybuttersäureäthylester,* $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (vgl. Luchmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 1421; C. **96.** II. 152). Darstellung. Aus trockenem Natriumphenolat mit 1 oder 2 Mol. α-Brombuttersäureester bei 160°. Kp_{41}. 175—180°. Bei der Verseifung mit wss. konz. Kali entsteht *α-Phenoxybuttersäure,* $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. Schöne, achtseitige, gestreckte Tafeln aus Lg. F. 82—83°. Kp. 258° ohne Zers. K. 0,0682 (Centnerszwer).

α-Phenoxyisobuttersäureäthylester, $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Darstellung. Aus trockenem Phenolnatrium und α-Bromisobuttersäure bei 160° in guter Ausbeute. Kp_7. 160—165°. Beim Kochen mit wss. konz. Kali wird er verseift. — *α-Phenoxyisobuttersäure,* $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Lange, prismatische, teilweise kreuzartig verwachsene Säulen aus verd. A. F. 97,5—98,2°. K. 0,0434. Zerfällt bei der Dest. vollkommen in Phenol u. Methakrylsäure. Kaliumsalz; grofse, wasserhaltige, farblose, rechtwinklige Prismen. Bei der der Nitrierung durch rote rauchende Salpetersäure in der Kälte entsteht eine klebrige, gelbe M., aus der sich durch partielle Oxydation mit alkal. Permanganat oder direkt bei schärfster Winterkälte durch Äther und PAe. die *o-Nitrophenoxyisobuttersäure (?),* $C_{10}H_{11}O_5N$, gewinnen liefs. Gelbes Krystallpulver. F. unscharf 85—87°. Aus dem Nitrierungsgemisch erhält man durch Oxydationsspaltung mit Permanganat nur o-Nitrophenol, durch $SnCl_2$ und Salzsäure ein chlorhaltiges Prod., durch Eisenpulver und Eg. ein Amidoderivat. Die p-Verb. war nicht zu isolieren. Die o-Verb. geht sofort über in *α-Dimethylphen-β-morpholon,* $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_4{<}\begin{matrix} O - C(CH_3)_2 \\ NH \cdot CO \end{matrix}$. Farblose Blätter aus Ä. F. 161,5°.

α-Phenoxyisovaleriansäureäthylester, $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot OC_2H_5$. B. Aus trockenem Phenolnatrium u. α-Bromisovaleriansäureester bei 160°. Öl von schwachem Geruch. Kp_{30}. 170—172°. Durch Verseifung mit Kali entsteht eine ölige, bald erstarrende S.: *α-Phenoxyisovaleriansäure,* $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. Farblose, zu Büscheln vereinigte, seidenglänzende Nadeln aus Lg. F. 81,5—82,3°. Kp. 250° fast ohne Zers. K. 0,0466. In organischen Mitteln ll., in k. W. wl. Die Beständigkeit dieser S. beim Erhitzen im Gegensatz zu der zers. α-Phenoxyisobuttersäure ist darauf zurückzuführen, dafs bei ersterer die Stelle der dreifachen Verzweigung direkt neben dem Phenolsauerstoffatom liegt. — Zwei Diagramme illustrieren die Ausbeuten bei der Rk. zwischen 1 Mol. Phenolnatrium mit 2 Mol. und 1 Mol. Bromfettsäureester; besonders beim α-Brompropionsäureester ist sie im ersten Falle gröfser. Die Rk. tritt mit Natriumphenolat leicht ein, ähnlich wie beim Malonester, während beim Acetessigester und beim Anilin sich Hindernisse zeigten (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 983; **30.** 2466; C. **96.** I. 1095; **97.** II. 1047). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33.** 931—39. 9/4. [26/3.] Riga. Chem. Lab. des Polytechnikums.) Rassow.

Élophe Bénech, *Einwirkung von Phenylisocyanat und Phenylisothiocyanat auf zweibasische Säuren.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf Bernsteinsäure, Glutarsäure u. Camphersäure hat Haller die Anhydride dieser SS., das Phenylsuccinimid und die Dianilide der Glutarsäure u. Camphersäure dargestellt. Vf. hat untersucht, ob sich diese Rk. verallgemeinern läfst, um ein allgemein anwendbares Verf. zur Darst. von Dianiliden zweibasischer SS. zu haben. *Malonsäure* reagiert bei 90° sehr lebhaft mit Phenylisocyanat unter B. des *Diphenylmalonamids* oder des *Malonsäuredianilids,* F. 224°. Beim Erhitzen von 2 Tln. Phenylisocyanat mit 1 Tl. Sebacinsäure findet gleichfalls eine lebhafte Rk. statt, welche bei 150° beendigt ist, wobei das *Sebacinsäuredianilid,* F. 198°, entsteht. — In gleicher Weise läfst sich das *Azelain-*

säuredianilid, prismatische Nadeln, F. 185°, swl. in W., Bzl. u. Ä. darstellen. Die Rk. beginnt bei 80° und ist bei 130—140° besonders lebhaft.

Läßt man Phenylisothiocyanat auf Malonsäure einwirken, so entsteht Diphenylharnstoff und Acetanilid. — *Äthylmalonsäure* liefert bei dieser Rk. *Butyranilid*, F. 97—98°. — *Bernsteinsäure* giebt dagegen beim Erhitzen mit Phenylisothiocyanat auf 150—180° Phenylsuccinimid u. Kohlenoxysulfid. — Aus Sebacinsäure u. Phenylisothiocyanat entstehen Kohlenoxysulfid und Sebacinsäuredianilid. Das Phenylisothiocyanat verhält sich also den zweibasischen Fettsäuren, mit Ausnahme der Malonsäuren, gegenüber wie Phenylisocyanat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 920—23. [2/4.*] Sorbonne. Lab. v. HALLER.) HESSE.

S. Gabriel und **J. Colman**, *Über die Einwirkung von Natriumalkylaten auf Phtalylglycinester und dessen Homologe.* Der Phtalylglycinester (I.), welcher aus Phtalimidkalium und Halogenessigestern leicht erhältlich ist (GOEDECKENMEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2688; C. **88**. 1334; GABRIEL, KROSEBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 427; C. I. **89**. 419) wird von Salzsäure bei 200° im Sinne der Gleichung:

$$\text{(I.)}\quad C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}N\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 + 2H_2O + HCl =$$
$$C_6H_4(COOH)_2 + NH_2\cdot COOH + C_2H_5Cl$$

gespalten u. von sd. KOH in Glycinphtaloylsäure, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$, übergeführt. Bei Verss., die Carboxäthylgruppe nach KOSSEL und OBERMÜLLER (Ztschr. physiol. Ch. **14**. 599; C. **90**. II. 380), bezw. KOSSEL und KRÜGER (Ztschr. physiol. Ch. **15**. 321; C. **91**. I. 748) durch Na-Alkoholat zu verseifen, trat eine Umlagerung des Esters in den 4-Oxyisocarbostyril-3-carbonsäureäthylester (II.) ein:

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}N\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 + C_2H_5\cdot ONa + C_2H_5\cdot OH =$$
$$C_6H_4{<}\begin{array}{l}CO\text{———————}HN\\ C(OC_2H_5)_2\cdot ONa\quad H_2\overset{|}{C}\cdot CO_2C_2H_5\end{array} =$$
$$\text{(II.)}\quad C_6H_4{<}\begin{array}{l}CO\text{———}NH\\ C(ONa):\overset{|}{C}\cdot CO_2C_2H_5\end{array} + 2C_2H_5\cdot OH.$$

Mit Na-Methylat wurde der analoge Methylester erhalten. Durch Kochen mit HJ oder HBr werden diese Ester in 4-Oxyisocarbostyril (III.), CO_2 und Halogenalkyl zerlegt. — Behandelt man den Phtaliminopropionsäureester mit Na-Methylat, so bildet sich ebenfalls ein Isochinolinderivat; das jedoch dem Ausgangsmaterial nicht isomer, sondern das 4-Oxy-3-methylisocarbostyril (IV.) ist, dessen Bildung das Schema erläutert:

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2C_2H_5 + C_2H_5\cdot ONa + C_2H_5\cdot OH =$$
$$C_6H_4{<}\begin{array}{l}CO\text{———————}HN\\ C(OC_2H_5)_2\cdot ONa\quad H\overset{|}{C}(CH_3)\cdot CO_2C_2H_5\end{array} =$$
$$\text{(IV.)}\quad C_6H_4{<}\begin{array}{l}CO\text{———}NH\\ C(ONa):\overset{|}{C}\cdot CH_3\end{array} + C_2H_5\cdot OH + (C_2H_5)_2CO_3.$$

Ein analoger Verlauf der Rk. ergab sich beim *α*-Phtalimino-*n*-buttersäureester. Der *α*-Phtalimino-*i*-buttersäureester, $C_6H_4(CO)_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2C_2H_5$, bei welchem die gleiche Umwandlung nicht eintreten sollte, da er am Methankohlenstoffatom der Essigsäure kein austauschbares H-Atom enthält, konnte vor der Hand in dieser Richtung nicht untersucht werden, weil er aus Phtalimidkalium u. *α*-Bromisobuttersäureester nicht erhältlich war. — Da der Phenylrest, ähnlich der Carboxäthylgruppe, benachbarte Methylenwasserstoffatome beweglich zu machen pflegt, so war zu hoffen,

dafs auch das *Benzylphtalimid*, $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, durch Na-Alkylate sich in ein Isochinolinderivat umlagern lassen würde; die Rk. führte jedoch hier nur zur B. von Benzylphtalaminsäure, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Als eine Lsg. von 13,5 g *Phtalylglycinester* in 60 ccm h. abs. A. mit 1,4 g Na in 60 ccm A. zwei Stunden im Rohr auf 100° erhitzt wurde, schied sich als gelber krystallin. Brei ein Na-Salz ab, aus dessen wss. Lsg. Salmiak den *4-Oxyisochinolin-3-carbonsäureäthylester* (II.) fällte; verfilzte Nadeln, die bei 190° unter Grünfärbung sintern und bei 194° schm.; wl. in h. A. — Der analog gewonnene *Methylester*, $C_{11}H_9O_4N$, krystallisierte aus 100 Tln. sd. A. in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln vom F. 221—222°. — Durch Kochen mit HBr der D. 1,49 oder mit HJ vom Kp. 127° gaben die Ester die Halogenwasserstoffsalze des *4-Oxyisocarbostyrils* (III.) in glänzenden Kryställchen, welche jedoch mit k. W. dissociierten. Das 4-Oxyisocarbostyril schofs aus etwa 50 Teilen sd. Eg. in beiderseitig zugespitzten Nadeln an, die häufig schwach rötlich gefärbt waren, sich gegen 200° rot färbten, aber bei 250° noch nicht schm. — Durch dreistündiges Erhitzen mit HJ + rotem P auf 190° liefs sich die Oxyverb. zum *Isocarbostyril* (V.) reduzieren; haarfeine Nädelchen aus W.;

III. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\text{——}NH\\C(OH):CH\end{matrix}$ V. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\text{—}NH\\CH:\dot{C}H\end{matrix}$ VI. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH:N\\CH:\dot{C}H\end{matrix}$

F. 207—208°. — Zur Überführung des letzteren in *Isochinolin* (VI.) ist früher glühender Zinkstaub verwendet worden; besser ist es jedoch, das Isocarbostyril durch $^1/_2$-stündiges Kochen mit $POCl_3$ zunächst in *1-Chlorisochinolin* (VII.; blätterige Krystallmasse von schwachem Chinolingeruch; F. 37—38°; Kp_{768}. 274—275°) zu verwandeln, welches durch dreistündiges Erhitzen mit HJ + rotem P auf 170—180° recht glatt zu Isochinolin reduziert wurde. — In Lsg. ist das 4-Oxyisocarbostyril gegen oxydierende Einflüsse sehr empfindlich (vergl. das folgende Ref.); bei fünfstündigem Erhitzen mit $POCl_3$ auf 160—170° liefert es ein Prod., aus dessen wss. Lsg. Dampf geringe Mengen von *1,4-Dichlorisochinolin* (VIII.; ll. Krystalle; F. 88—89°) abtreibt, während als Hauptprod. das *4-Oxy-1-chlorisochinolin* (IX.) entstanden ist. Seiden-

VII. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CCl:N\\CH{=}\dot{C}H\end{matrix}$ VIII. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CCl:N\\CCl:\dot{C}H\end{matrix}$ IX. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CCl{=}N\\C(OH):\dot{C}H\end{matrix}$

glänzende Nadeln aus Eg., die bei 100° trübe werden und bei 195—196° zu einer gelbbraunen Fl. schm., aus der langsam Gasblasen aufsteigen; wird aus der Lsg. in starker Salzsäure durch W., aus der in fixem Alkali durch Salmiak gefällt. — Kocht man die Oxybase 2 Stunden mit methylalkoh. KOH, so bildet sich, neben harzigen Prodd., das *4-Methoxy-1-chlorisochinolin* (X.); radialfaserige M.; F. 77°; ll.; schwer flüchtig mit Dampf; schwache Base; wird von sd. HJ zum 4-Oxy-1-chlorisochinolin verseift, welches durch zweistündiges Erhitzen mit HJ + rotem P auf 200° zu *Tetrahydroisochinolin* (XI.; F. des Chlorhydrats 195—197°, des Pt-Salzes 231—232° unter Zers.) reduziert wurde.

Der *α-Phtaliminopropionsäureäthylester*, $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, wurde durch dreistündiges Erhitzen von je 100 g Phtalimidkalium u. α-Brompropionester auf 150—160° dargestellt; Krystalle aus Lg.; F. 61—63°; wl. in sd. W., k. Lg., sonst ll. — Das aus ihm mittels Na-Methylat erhaltene *3-Methyl-4-oxyisocarbostyril* (IV.) scheidet sich aus 150 Tln. sd. W. in haarfeinen, gelblichen Nadeln ab, welche 1 Mol. H_2O enthalten, gegen 180° unter Rötung sintern und gegen 240° zu einer trüben Fl. schm., welche bei weiterem Erhitzen zu einer gelblichen undurchsichtigen M. erstarrt, die bei 270° noch nicht wieder schm.; durch sehr schnelles Umkrystalli-

sieren aus sd. Äthylbenzoat kann man die Verb. in wasserfreien derben Nadeln erhalten; die Salze, z. B. das Chlorhydrat, $C_{10}H_9O_2N\cdot HCl$, (glasglänzende Nadeln) werden vom W. zerlegt. — Kocht man die Verb. IV. mit methylalkoh. KOH und CH_3J, bis die anfangs gelbe Lsg. hellgrün und neutral geworden ist, so erhält man das *3-Methyl-4-methoxyisocarbostyril* (XII.); glasglänzende, spitze Nadeln aus wenig A., die bei 195° zu einer dunklen Fl. schm.; durch sd. HJ wird die alkaliunl. Substanz zum 3-Methyl-4-oxyisocarbostyril verseift, woraus sich ihre Konstitution ergiebt. — Durch dreistündiges Erhitzen mit HJ + rotem P auf 180° wird die Oxyverb. zum *3-Methylisocarbostyril* (XIII.; vgl. GABRIEL, NEUMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges.

X. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CCl{=\!=}N \\ C(OCH_3){:}CH\end{matrix}$ XI. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2{-}NH \\ CH_2{-}CH_2\end{matrix}$ XII. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO{-\!-}NH \\ C(OCH_3){:}C{\cdot}CH_3\end{matrix}$

25. 3566; C. **93**. I. 259) reduziert; Krystallpulver aus W., A. oder Bzl.; F. 210 bis 211°. — Erhitzt man wasserfreies Methyloxyisocarbostyril mit $POCl_3$ 6 Stdn. auf 150—160°, so bildet sich ein Gemisch zweier Verbb. — Hauptprod. ist das *3-Methyl-4-oxy-1-chlorisochinolin* (XIV.); aus rhombischen u. sechsseitigen Plättchen bestehendes Pulver aus Bzl.; F. 163° unter Dunkelfärbung; l. in SS. u. fixen Alkalien; ist durch CH_3J in methylalkoh. Natriummethylatlsg. leicht in *3-Methyl-4-methoxy-1-chlorisochinolin* (XV.) überführbar. Verfilzte Nädelchen aus wenig Holzgeist, die beim

XIII. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO{-}NH \\ CH{=}C{\cdot}CH_3\end{matrix}$ XIV. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CCl{=\!=}N \\ C(OH){:}C{\cdot}CH_3\end{matrix}$ XV. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CCl{=\!=}N \\ C(OCH_3){:}C{\cdot}CH_3\end{matrix}$

Erwärmen fruchtartig riechen; F. 49°; Kp_{754}. 302—304°; ll. — Durch dreistündiges Erhitzen des 3-Methyl-4-oxy-1-chlorisochinolins mit HJ + rotem P auf 200° erhielten die Vff. das *3-Methyltetrahydroisochinolin* (XVI.); farbloses, stark nach Methylisochinolin riechendes Öl; Kp_{751}. 236—237°; mit stark alkal. Rk. in W. zl.; aus der salzsauren Lsg. fällt H_2PtCl_6 das Pt-Salz als gelbliches Krystallpulver, während das Au-Salz ölig ist. — Nitrosoverb., $C_{10}H_{12}ON_2$. Flache, zugespitzte Spieſse aus verd. A.; F. 77—78°. — Das bei der Darst. der Verb. XIV. in geringer Menge auftretende, mit Dampf flüchtige Nebenprod. erwies sich als *3-Methyl-1,4-dichlorisochinolin* (XVII.); harte Krystallmasse; F. 95—95,5°; Kp_{766}. 300—312°; wurde von HJ bei 240° zu *3-Methylisochinolin* (XVIII.) reduziert, welches (in geringer Menge) sich auch bei der

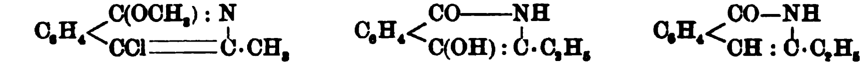
XVI. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2{-}NH \\ CH_2{-}CH{\cdot}CH_3\end{matrix}$ XVII. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CCl{:}N \\ CCl{:}C{\cdot}CH_3\end{matrix}$ XVIII. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH{:}N \\ CH{:}C{\cdot}CH_3\end{matrix}$

Zinkstaubdestillation des 3-Methyl-4-oxy-isocarbostyrils bildet. — Durch $^3/_4$-stündiges Erhitzen mit Na-Methylat in Holzgeist auf 100° lieſs sich die Dichlorbase in *3-Methyl-1-methoxy-4-chlorisochinolin* (XIX.) umwandeln; Nadeln aus Holzgeist; F. 57—58°; leicht flüchtig mit Dampf.

Zur Darst. des *α-Phtalimino-n-buttersäureäthylesters*, $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}N\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2C_2H_5$, wurden 19 g α-Brombuttersäureester mit 18 g Phtalimidkalium 2 Stunden auf 150—160° erhitzt; zähe Fl., die sich bei Winterkälte allmählich in Krystalle umwandelt, welche bei Handwärme wieder schm.; Kp. 333—337°. — Die Umlagerung mit Na-Methylat lieferte das *3-Äthyl-4-oxyisocarbostyril* (XX.) welches aus der grünlichgelben wss.-alkal. Lsg. durch Salmiak in glasglänzenden Nadeln gefällt wurde, die 1 Mol. H_2O enthalten und sich bei 100° in eine braune zähe M. verwandeln. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}O_2N\cdot HCl$. Glasglänzende Nadeln aus Salzsäure; wird von W.

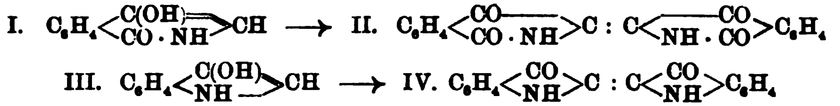
zerlegt. — Durch zweistündiges Erhitzen mit HJ + rotem P auf 200° liefert die Base das *3-Äthylisocarbostyril* (XXI.) vom F. 140°, welches von Dammerow (Ber.

XIX. XX. XXI.



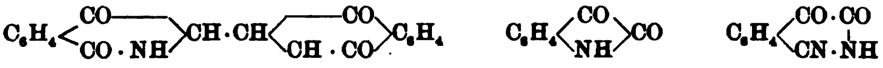
Dtsch. chem. Ges. **27.** 2235; C. **94.** II. 696) bereits beschrieben ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33.** 980—95. 9/4. [22/1.*] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

S. Gabriel und **J. Colman**, *Über 4-Oxyisocarbostyril.* Das im voranstehenden Referat beschriebene 4-Oxyisocarbostyril (I.) gleicht in Konstitution und Verhalten dem Indoxyl (III.); wie letzteres in alkal. Lsg. vom Luftsauerstoff zu Indigo (IV.) oxydiert wird, so wandelt sich ersteres unter gleichen Bedingungen in ein zinnoberrotes Analogon des Indigos, den *„Carbindigo“* (II.), um. Zur Darst. des Carbindigos



ist es jedoch am besten, eine Lsg. des 4-Oxyisocarbostyrils in h. 20%iger Salzsäure mit $FeCl_3$ zu oxydieren; das Prod. scheidet sich alsdann in roten Nädelchen ab; aus 100 Tln. sd. Nitrobenzol krystallisiert die äufserst wl. Substanz in rubinroten, flachen Nadeln, die erst oberhalb 400° schm., jedoch schon vorher partiell in glitzernden, roten Blättchen sublimieren. — Durch Erwärmen mit alkoh. Schwefelammonium wird der Carbindigo zur *Leukoverbindung* (V.) reduziert; citronengelbes Krystallpulver, das sich in feuchtem Zustand leicht wieder oxydiert. — Analog dem Übergang des Indigos in Isatin (VI.) wird der Carbindigo von roter rauchender Salpetersäure zu *Phtalonimid* (VII.) oxydiert; gelbliche, beiderseitig zugespitzte Nädelchen

V. VI. VII.



aus W., die von etwa 198° ab sintern und bei 220° unter starkem Aufschäumen geschmolzen sind; fixe Alkalien lösen die Verb. leicht unter B. von *Phtalonsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$, u. *Phtalonaminsäure*, $NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$; wasserklare, derbe Prismen oder Rhomboëder aus wenig w. W., die 1½ Mol. H_2O enthalten, welches sie bei 100° abgeben; F. der wasserfreien S. 178—179° unter Aufschäumen. — Ag-Salz, $C_9H_6O_4NAg$. Flimmernde, langgestreckte, flache Nadeln. — Dafs der Phtalonaminsäure die angegebene Formel und nicht die isomere $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ zukommt, folgt daraus, dafs bei der Einw. von NaOCl in alkal. Lsg. *Isatinsäure*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$ (bezw. deren Anhydrid, das Isatin) entsteht, während eine Säure der anderen Konstitution hierbei hätte Phtalaminsäure, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$, liefern sollen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33.** 996—1000. 9/4. [27/3.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

P. Genvresse, *Über einen neuen Terpenalkohol und seine Derivate.* Leitet man in Pinen- oder Terpentinöl, welches mit einer Kältemischung abgekühlt wird, nitrose Dämpfe oder Stickstoffdioxyd, destilliert das Reaktionsprod. zuerst mit Wasserdampf, dann unter gewöhnlichem Druck (zur Zers. der N-Verbb.) und dann im Vakuum, so erhält man einen neuen Terpenalkohol, das *Pinenol*, $C_{10}H_{16}O$, hellgelbe, angenehm riechende Fl., Kp_{18}. 143°, Kp_{740}. 225°, D°. 0,9952, $[n]_D$ = 1,497°, α_D = —14,66°,

unl. in W., ll. in A., A., addiert 1 Mol. Br. In Ggw. von P_2O_5 zers. sich das Pinenol unter B. von Cymol. — *Pinenylacetat*, lavendelölartig riechendes Öl, Kp_{40}. 150°. — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch giebt das Pinenol das Keton *Pinenon*, $C_{10}H_{14}O$, angenehm riechende hellgelbe Fl., Kp_{42}. 132°, D°. 0,9953, $[n]_D = 1,5002°$, $\alpha_D = -21° 12'$ (in Chlf.-Lsg.), unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf.. — *Pinenonsemicarbazon*, F. 82°. — *Pinenonoxim*, $C_{10}H_{14}$: NOH, orthorhombische Krystalle, F. 89°, $\alpha_D = -22° 3'$, Kp_{40}. 170°, ll. in Ä., l. in A., addiert 1 Mol. Br unter B. des *Pinenonoximdibromids*, $C_{10}H_{15}ONBr_2$, F. 152°, l. in A., Ä. und Chlf. — Das Pinenonoxim verbindet sich mit 1 Mol. Phenylisocyanat unter B. der *Verbindung* $C_{10}H_{14}NO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, feine Nadeln, F. 135°, wl. in Ä., l. in A. — *Benzoylpinenonoxim*, $C_{10}H_{14}NO \cdot CO \cdot C_6H_5$, F. 105°, wl. in Ä., l. in sd. A. — *Butyrylpinenonoxim*, F. 74°. — Neben dem Pinenol bildet sich bei der Einw. des Stickstoffdioxyds auf Pinen in geringer Menge das Pinenonoxim. Da bei der Einw. von Hydroxylamin auf Pinenol die B. des Pinenonoxims nicht beobachtet wurde, so mufs letzterer aus Pinen direkt entstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 918—20. [2/4.*] Besançon. Fakultät der Wiss.) Hesse.

Adolf Baeyer u. **Viktor Villiger**, *Über die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone.* (Dritte vorläufige Mitteilung, die beiden ersten siehe Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3625; **33**. 124; C. **1900**. I. 295. 422.) [Bei der Einw. von 1 Mol. Na-Äthylat auf Benzoylsuperoxyd in äther. Lsg. entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 + NaOC_2H_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot Na + C_6H_5CO_2C_2H_5$$

neben Benzoësäureäthylester das *Monobenzoylwasserstoffsuperoxyd*, welches sich wie das Caro'sche Reagens verhält. Vf. folgert daraus, dafs das Caro'sche Reagens die Formel $\frac{O}{O}{>}S{<}\frac{O \cdot OH}{O \cdot K}$ besitzt. — Durch Molekulargewichtsbestimmungen wurde ermittelt, dafs das früher (l. c.) beschriebene *Acetonsuperoxyd*, F. 132—133°, dimolekular ist und daher wahrscheinlich die Formel $(CH_3)_2C{<}\frac{O \cdot O}{O \cdot O}{>}C(CH_3)_2$ besitzt. Das von Wolffenstein (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2265; C. **95**. II. 715) gewonnene Superoxyd, welches auch durch Zusatz von konz. HCl zu einem Gemisch gleicher Gewichte H_2O_2 (50%) u. Aceton dargestellt werden kann, ist trimolekular $(C_3H_6O_2)_3$. Ein *gechlortes, polymeres Acetonsuperoxyd* entsteht beim Behandeln von Chloraceton mit K-Persulfat und Schwefelsäuremonohydrat, schiefe Prismen, F. 104 bis 105°, explodiert beim Schlagen.

Das aus Menthon dargestellte *Mentholakton* (l. c.) wird in besserer Ausbeute erhalten, wenn das trockene Caro'sche Reagens vor der Rk. mit Eg. übergossen wird. Wird Mentholakton mit alkoh. H_2SO_4 24 Stdn. lang behandelt, so geht es quantitativ in den Äthylester der entsprechenden Oxysäure über. Derselbe Ester, der *2,6-Dimethyloktan-3-ol-8-säureäthylester*, $C_{12}H_{24}O_3$, wird auch erhalten, wenn Menthon in alkoh. Lsg. mit Caro'schem Reagens behandelt wird, Kp_{15}. 152—155°, giebt beim Verseifen die freie Oxysäure, F. 66,5°.

Methylcyklohexanon liefert beim Behandeln mit Caro'schem Reagens in alkoh. Lsg. den *Methylhexanolsäureäthylester*, $C_9H_{18}O_3$, Kp_{15}. 141—142,5°. — Die freie *Methylhexanolsäure*, $C_7H_{14}O_3$, ist eine farbloser Sirup, welcher ein in Nadeln krystallisierendes Ag-Salz, $C_7H_{13}O_3Ag$, bildet. Diese Methylhexanolsäure ist entweder eine *3-Methylhexan-6-ol-1-säure* oder eine *2-Methylhexan-1-ol-6-säure*. — *Suberon* giebt, mit Caro'schem Reagens in alkoh. Lsg. behandelt, ein *polymeres Suberonsuperoxyd*, $(C_7H_{12}O_2)_n$, rhombische Blättchen, F. 99—100°, wl. in A. u. Ä., ll. in Bzl. u. Chlf., flüchtig mit Wasserdämpfen, beständig gegen KJ, und aufserdem den *ζ-Oxyönanthylsäureäthylester*, $C_9H_{18}O_3$, Kp_{15}. 146—155°, zl. in W. — Die *ζ-Oxyönanthylsäure*

(*Heptan-7-ol-1-säure*), $C_7H_{17}O_3$, ist ein in W. ll. Sirup. — Ca-Salz, ll. in W. — Pb-Salz, weiſse Nadeln, wl. in W. — Ag-Salz, swl. in W. — Zn-Salz, kleine Prismen, swl. in W. Die S. giebt beim Kochen mit HJ die *7-Jodheptan-1-säure*, $C_7H_{13}O_2J$, Blättchen, F. 49—51°, wl. in k. W. u. Bzn. — *ζ-Bromönanthylsäure*, $C_7H_{13}O_2Br$, F. 30—31°. Bei der Oxydation der Oxyönanthylsäure mit $KMnO_4$ entsteht Pimelinsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 858—64. 9/4. [17/3.] München. Akad. d. Wiss.)

Hesse.

Ferd. Tiemann, *Über die beiden raumisomeren Formen des Citrals.* (Mitbearbeitet und mitgeteilt von **M. Kerschbaum.**) Die eingehende Unters. über die beiden Konfigurationen des Citrals (Tiemann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 115. 827; C. **99**. I. 492. 1039; Barbier und Bonveault, C. r. d. d'Acad. des sciences **122**. 844; C. **96**. II. 1125) hat den definitiven Beweis für die Richtigkeit der Ausführungen Tiemann's erbracht und zugleich gezeigt, daſs die drei Lemongrasölaldehyde von Stiehl, der *Citriodoraldehyd*, das *Geranial* und *Allolemonal* (J. pr. Chem. **58**. 51; **59**. 497; C. **98**. II. 820; **99**. II. 207) sämtlich Gemische von Citral *a* und Citral *b* sind. Es wurde eine Trennungsmethode für die beiden Konfigurationen erzielt und durch Abbau beider Verbb. der Nachweis geliefert, daſs beide die Konstitutionsformel $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):\overset{*}{C}H\cdot CHO$ besitzen und ihr Unterschied nur auf Raumisomerie zurückzuführen ist, welche durch die Doppelbindung * bedingt ist. Das *Citral b* giebt quantitativ das Semicarbazon, F. 171° und eine Citralidencyanessigsäure F. 95°. Gegen Disulfit verhalten beide Konfigurationen sich gleich. Bei der Spaltung der Sulfonsäure findet ein teilweiser Übergang der beiden Formen in einander statt. Derselbe Übergang erfolgt auch bei der Spaltung der Semicarbazone. Diese Spaltung kann mit einer Ausbeute von 70 % ohne B. von Cymol durch Dest. der Semicarbazone mit Phtalsäureanhydrid im Dampfstrom bewirkt werden. — Von den vier theoretisch möglichen Formen der *Pseudojonons* konnten zwei durch die Semicarbazone nachgewiesen werden. Aus reinem Citral *a* dargestelltes Pseudojonon giebt ein Semicarbazon, F. 142°, aus reinem Citral *b* dargestelltes Pseudojonon ein Semicarbazon, F. 143—144°. Das Gemisch beider Semicarbazone schm. zwischen 110—115°. Beim Umkrystallisieren wird das Semicarbazon, F. 142°, gewonnen, das andere bleibt in den Laugen. Auf die B. von *α*-Jonon u. *β*-Jonon übt die stereochemische Konfiguration des Pseudojonons keinen Einfluſs aus.

Citral *b*. Zur Trennung des Citrals *a* u. des Citrals *b* benutzt Vf. die Eigenschaft des Citrals *b*, sich weniger schnell als das Citral *a* mit alkal. Cyanessigsäurelsg. zu verbinden. 200 g reines Citral werden mit 110 g Cyanessigsäure, 40 g NaOH und 600 g W. bis zur Lsg geschüttelt, welche nach 3 Minuten beendigt ist. Dann wird zweimal schnell ausgeäthert, wodurch ca. 7—8 % des nicht an Cyanessigsäure gebundenen Citrals *b* erhalten werden. Die alkoh. Lsg. giebt beim Ansäuern *Citralidencyanessigsäure a*, F. 122°. Das Citral *b* zeigt nach nochmaliger Reinigung durch die Disulfitverb. den Kp_{12}. 102—104° (unkorr.), D^{19}. 0,888, $n_D = 1,49001$, $\alpha_D = \pm 0°$. — Das Citral *b* giebt mit Semicarbazidnatriumacetatlsg. das Citralsemicarbazon F. 171°. Bei der Spaltung des Semicarbazons wird wieder ein Gemenge von Citral *a* und Citral *b* erhalten. — *Citraloxim b*, Kp_{11}. 136—138°. — *Citralidennaphtocinchoninsäure b*, F. ca. 200°. Eine Beimengung von Citralidennaphtocinchoninsäure *a* drückt den F. nicht herunter. — *Citralidencyanessigsäure b*, $C_{13}H_{17}O_2N$, entsteht bei längerem Schütteln von Citral *b* mit alkal. Cyanessigsäurelsg., gelbliche Nadeln (aus Lg.), F. 94°.

Bei der Oxydation von Citral *b* mit $KMnO_4$ u. dann mit Chromsäure entsteht Aceton u. Lävulinsäure, bei der Spaltung mit Pottaschelsg. (Verley) ca. 50 % Methylheptenon, bei der Kondensation mit Aceton Pseudojonon, Kp_{18}. 146—150°, D^{18}. 0,898, $n_D = 1,53446$. Das Semicarbazon dieses Pseudojonons schm. bei 120°, der F. steigt

aber schnell beim Umkrystallisieren auf 143—144°. Dieses Semicarbazon unterscheidet sich von dem Semicarbazon aus der Modifikation *a* auch dadurch, dafs es weifs bleibt, während letzteres gelb gefärbt wird.

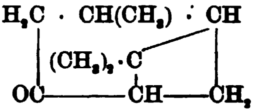
Die Best. von Citral *a* und Citral *b* im *Lemongrasöl* wurde in der Weise ausgeführt, dafs 100 g Öl mit alkal. Cyanessigsäurelsg. geschüttelt und schnell ausgeäthert wurde. Aus der alkal. Lsg. wurden 105 g Citralidencyanessigsäure *a*, F. 122°, gewonnen. Die nicht in Lsg. gegangenen 27 g Öl wurden nun länger mit alkal. Cyanessigsäurelsg. geschüttelt. Hierbei blieben 19 g Terpene und Alkohole ungel., aus der alkal. Lsg. wurde Citralidencyanessigsäure *b* gewonnen. Lemongrasöl enthält also: 73 % Citral *a*, 8 % Citral *b* und 19 % Terpene und Alkohole. — Das mit Soda aus der festen Natriumdisulfitverb. isolierte Citral enthält ca. 7 % Citral *b*. Eine gleiche Zus. hat das *Geranial* von Stiehl, der *Citriodoraldehyd* besteht aus 92 % Citral *a* und 8 % Citral *b*. — Vf. beschreibt noch, wie die Best. des Gehaltes des Verbenaöles (siehe unten) an Citral *a* und Citral *b* vorgenommen wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 877—85. 9/4. [17/3.] Holzminden. Lab. von Haarmann und Reimer.) Hesse.

M. Kerschbaum, *Über die aldehydischen Bestandteile des Verbenaöles und über Verbenon.* Veranlafst durch die Darlegungen von Barbier (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 635; C. **99**. II. 341) hat Vf. die Unters. des Verbenaöles unternommen. Zur Unters. gelangten zwei Handelsöle: 1. Verbenaöl (von Chiris-Grasse), lemongrasölähnlich riechendes Öl, D^{17}. 0,903, α_D = —12° 30′, und 2. Verbenaöl aus spanischen Pflanzen destilliert (von Pillet et Denfert, Paris), im Geruch von 1. verschiedenes Öl, D^{17}. 0,926, α_D = +2° 45′. Aus dem ersteren Öl wurden nach der von Tiemann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3336; C. **99**. I. 355) angegebenen Methode ca. 26 % Citral isoliert, welches sich mittels des im vorstehenden Ref. dargelegten Verf. in 17—20 % Citral *b* und ca. 80 % Citral *a* zerlegen liefs. Die von Barbier (l. c.) angenommene Umlagerung des *Citrals aus Verbenaöl* beim Übergang in die Hydrosulfonsäure findet nicht statt. Das Verbenaöl 2. enthielt ca. 13 % Citral, 86 % Terpene und Alkohole und aufserdem ca. 1 % Verbenon (s. unten). Das isolierte Citral liefs sich ebenfalls in 16—20 % Citral *b* und ca. 80 % Citral *a* zerlegen. Das von Barbier (l. c.) beobachtete Oxim, Kp_{10}. 119—120°, wurde nicht erhalten. Aus dem isolierten Citral wurde nur Citraloxim, Kp_{14}. 147—149°, gewonnen.

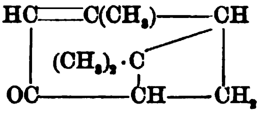
Verbenon. Aus dem Verbenaöl 2. liefs sich mittels der Natriumsulfitcarbonatmethode aufser Citral noch ein Keton, Verbenon, isolieren. Vom Citral wurde es durch Schütteln mit alkal. Cyanessigsäurelsg. befreit. Durch Überführen in das Semicarbazon, F. 208—209°, und Spalten desselben mit Phtalsäureanhydrid und Wasserdampf wurde das Verbenon gereinigt. Das so gewonnene Öl hat einen pfefferminz- und campherähnlichen Geruch, Kp_{16}. 103—104°, D^{17}. 0,974, n_D = 1,49951, α_D = +66°, unl. in W., entfärbt $KMnO_4$ sofort, addiert aber nicht Br, läfst sich nicht mit Aceton kondensieren. Es konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden, ob das Verbenon ein gesättigter oder ungesättigter Körper ist, und ob seine Formel $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{14}O$ war. — *Verbenonsemicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3$ oder $C_{11}H_{19}ON_3$, kleine glänzende Blättchen, F. 208—209°, leichter l. in A. als das ähnliche Citralsemicarbazon. Das Verbenon giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ neben Spuren Aceton eine *Ketonsäure*, $C_9H_{14}O_3$, welche mittels des *Semicarbazons*, $C_{10}H_{17}O_3N_3$, F. 212°, unl. in W., wl. in A., l. in Sodalsg., isoliert wurde.

Die *Ketonsäure*, $C_9H_{14}O_3$, krystallisiert in Prismen, F. 127—128°, zwl. in k. W., ll. in h. W., wl. in Bzl., in der Kälte ziemlich beständig gegen $KMnO_4$, Br in Eg.-Lsg. wird nicht entfärbt, bei der Einw. einer alkal. Bromlsg. entsteht *Norpinsäure*, $C_8H_{12}O_4$ (vgl. Baeyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1911; C. **96**. II. 490). — *Anilsäure der Norpinsäure*, $C_{14}H_{17}O_3N$, hat F. 212—213°. — Die Ketonsäure $C_9H_{14}O_3$ ist der

Pinononsäure (Wagner) sehr ähnlich. Die Annahme von Baeyer, dafs die Norpinsäure vielleicht identisch ist mit der S. $C_8H_{12}O_4$ von Wagner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 882; C. **96**. I. 1068) gewinnt daher an Wahrscheinlichkeit. — Unter Zugrundelegung der von Baeyer für Norpinsäure aufgestellten Formel nimmt Vf. für das Verbenon die Formeln:

(1) 

oder



an, je nachdem für das Verbenon die Zus. $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{14}O$ festgestellt werden wird. — Unter den Oxydationsprodd. des Verbenons wurde die sehr leicht nachweisbare Pinsäure nicht entdeckt. Dieselbe hätte sich bilden müssen, wenn in der ersten Formel die CO-Gruppe die durch (1) bezeichnete Stellung einnähme. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 885—93. 9/4. [22/3.] Holzminden. Lab. von Haarmann u. Reimer.) Hesse.

Eugène Charabot, *Einflufs einer wirksamen Vegetation auf die Bildung von Thujon und Thujol.* Wenn die aus den Unterss. des Vf.'s gezogenen Schlufsfolgerungen (vgl. S. 728) richtig sind, so mufs in einer sehr aktiven Periode der Entw. der grünen Tle. solcher Pflanzen, welche noch eine beträchtliche Menge Öl produzieren, eine Neubildung von Terpenalkoholen und Estern und eine Verlangsamung in der Umwandlung der Alkohole in Ketone stattfinden. Die Unters. von zwei Ölen aus Artemisia absynthium, von denen das eine (Ausbeute 0,1429°/₀) am 8. Juni 1899 nach einer langen Periode langsamer Entw., das andere (Ausbeute 0,2450°/₀) am 18. Juli 1899, nachdem die Vegetation die stärkste Entw. erreicht hatte, destilliert worden war, hat diese Schlufsfolgerungen bestätigt. Die Unters. dieser beiden Öle auf den Gehalt an Thujon, Thujol und dessen Estern ergab folgendes Resultat:

	Öl vom 8. Juni	Öl vom 12. Juli
D^{24}	0,9307	0,9253
Estergehalt (Acetat)	9,7°/₀	13,1°/₀
Gebundenes Thujol	7,6 „	10,3 „
Freies Thujol	9,0 „	9,2 „
Gesamtthujol	16,6 „	19,5 „
Thujon	43,1 „	35,0 „

Diese Resultate, welche noch durch eine andere Versuchsreihe kontrolliert wurden, zeigen, dafs in der Periode sehr aktiver Vegetation das Öl reicher wird an Thujolestern. Das entstehende Thujol verwandelt sich zwar in Thujon, aber nur zum Teil. Diese Resultate stehen in Übereinstimmung mit den aus der B. von Menthol und Menthon gezogenen Schlufsfolgerungen, wie Vf. noch eingehender darlegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 923—26. [2/4.*] Paris. Fakultät der Wissensch. Lab. von Haller.) Hesse.

Richard William Allen, *Der Maximaldruck des Campherdampfes.* (J. Chem. Soc. London **77**. 413—16. — C. **1899**. II. 115. Auckland. University College.) Posner.

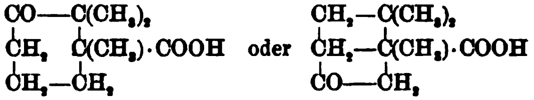
Enrico Rimini, *Neue Untersuchungen in der Camphergruppe.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1077; C. **95**. I. 1170; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **5**. I. 394; C. **96**. II. 177.) In analoger Weise, wie Vf. für Campher und Fenchon angegeben, bereitete er das *Oxim* des *Tannacetons*, aus Ä. prächtige Schuppen. Mit Amylnitrat

liefert seine äther. Lsg. Krystalle von *Tannacetyliminnitrat(?)*, mit salpetriger S. in wss. Lsg. bildet das Oxim ein *Pernitrosoderivat*, das alle Rkk. eines solchen zeigt. So entwickelt es beim Erhitzen rote Dämpfe, giebt bei der Dest. mit Wasserdampf bei Ggw. von Alkali Stickoxydul und Tannaceton, bildet mit Hydroxylamin das Tannacetonoxim, mit konz. H_2SO_4 N_2O u. ein öliges, mit Wasserdämpfen flüchtiges Prod. — Bei der Einw. von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat auf die alkoh. Lsg. von Pernitrosotannaceton entsteht das *Semicarbazon* des *Tannacetons*, Nadeln, F. 177—178°, das Vf. auch direkt aus dem Tannaceton gewann. In gleicher Weise liefert das *Pernitrosomenthon* ein *Semicarbazon*, aus A. weifse Nadeln, F. 192 bis 193°, das, direkt ans Menthon bereitet, etwas niedriger bei 185° schm., und ebenso der *Pernitrosocampher* ein *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, Nadeln, F. 245°, das nur schwer durch direkte Einw. von Semicarbazid auf Campher erhalten wurde. Dagegen giebt *Pernitrosofenchon* in der Kälte mit Semicarbazid *Isopernitrosofenchon*, aus Bzl. farblose Schuppen, F. 88°, das Vf. bereits früher (Gaz. chim. ital. **26**. II. 502; C. **97**. I. 416) bei der Einw. von alkoh. NH_3 auf Pernitrosofenchon erhalten hatte; in der Wärme dagegen entsteht das *Semicarbazon* des *Fenchons*, aus A. Krystalle, F. 186—187°, das aber auf direktem Wege nicht gewonnen werden konnte. Demgemäfs erscheint es unwahrscheinlich, dafs bei der Einw. von Basen auf Pernitrosoderivate, entsprechend der Gleichung:

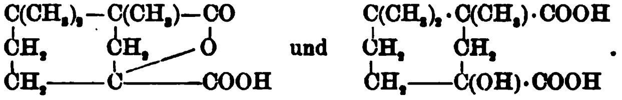
$$>CN_2O_2 + NH_2\cdot R = >C:NR + N_2O + H_2O$$

in erster Phase das ursprüngliche Keton zurück gebildet wird. Eher ist anzunehmen, dafs bei dieser Rk. zunächst Additionsprodd. der Basen an die Gruppe $>CN_2O_2$ entstehen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 210—14. [Februar.] Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH.

Arthur Lapworth und **Edgar M. Chapman**, *Camphonsäure, Homocamphoronsäure und Camphononsäure. (Einige aus α-Dibromcampher erhaltene Säuren.)* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 766.) Die *Camphonsäure* hat eine der beiden nebenstehenden Konstitutionen:



Die beiden neuen SS., die durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an Camphonsäure u. Verseifung des entstehenden Nitrils erhalten wurden, sind fast sicher stereoisomer. Die eine ist wahrscheinlich das *Lakton einer Hydroxy-trans-dicarbonsäure*, die andere die *Hydroxy-cis-dicarbonsäure*, welchen die beiden nachstehenden Formeln zukommen:



Die *Camphonsäure* wird erhalten, wenn man 10 g α-Monobromcampholid in einer Lsg. von 6,8 g Kaliumhydrat in 20 ccm W. unter Erhitzen und Umschütteln auflöst und dann ansäuert, wl. in k., ll. in h. W. Die Natriumsalze des *Phenylhydrazons* und *p-Bromphenylhydrazons* haben die Zusammensetzung $C_{16}H_{21}O_2N_2Na$ und $C_{16}H_{20}O_2N_2BrNa$. Die *Dibromcamphonsäure* krystallisiert aus Chlf. oder Eg. in glänzenden Nadeln oder Prismen; wl. in W., Chlf. und Bzl., ll. in A. *Monobromcamphonolakton* krystallisiert aus Bzl. und ist ll. in Chlf., Eg. und A., unl. in W. und PAe. *Tribromcamphonolakton* krystallisiert aus Chlf. in Nadeln und ist ll. in Chlf., zll. in A. und unl. in W. Die beiden im kurzen Referat als neue *Säuren*

$C_9H_{16}(COOH)\cdot COO$ und $C_9H_{16}(OH)(COOH)_2$ genannten Verbb. werden folgendermaßen erhalten: 5 g Camphonsäure in 50 ccm Ä. wird bei —10° mit 4 g Cyankalium und kleinen Quantitäten Salzsäure behandelt und stehen gelassen. Das beim Verdunsten der Ätherschicht hinterbleibende Nitril wird mit 20 ccm starker Salzsäure 8 Stunden geschüttelt und die Fl. zur Trocknis verdampft. Der Rückstand wird erst mit Chlf. und dann mit Essigester behandelt. Der Chloroformextrakt enthält das *Lakton der Hydroxy-trans-dicarbonsäure*, das aus verdünnter Essigsäure mit Krystallwasser aus Benzol wasserfrei krystallisiert, F. 144—145° (wasserfrei). — Bariumsalz, $(C_{11}H_{15}O_4)_2Ba$. Kleine Nadeln, sll. in W. Aus dem Essigesterextrakt krystallisiert beim Verdunsten die *Hydroxy-cis-dicarbonsäure*. Die Formeln der beiden Säuren siehe oben, unl. in Chlf., ll. in Eg. und A. F. 207°. (J. Chem. Soc. London **77**. 446—67. April. School of Pharmacy. Chemical Department.) Posner.

James Walker und **John K. Wood**, *Die Konfiguration der Camphersäuren.* (J. Chem. Soc. London **77**. 383—90. — C. **1900**. I. 768. Dundee University College.) Posner.

James Walker, *Die Konstitution der Camphersäure.* (J. Chem. Soc. London **77**. 390—400. — C. **1900**. I. 769. Dundee. University College.) Posner.

James Walker und **William Cormack**, *Über campholytische Säuren und Isolauronolsäure.* (J. Chem. Soc. London **77**. 374—83. — C. **1900**. I. 770. Dundee. University College.) Posner.

F. Stanley Kipping u. **Harold Hall**, *Neue Synthesen des Indens.* (J. Chem. Soc. London **77**. 467—73. — C. **1900**. I. 770. Nottingham. University College.) Posner.

Richard William Allen, *Der Maximaldruck des Naphtalindampfes.* (J. Chem. Soc. London **77**. 400—12. — C. **99**. II. 117. Auckland. University College.) Posner.

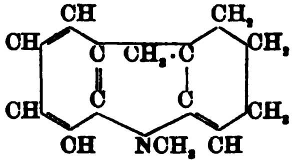
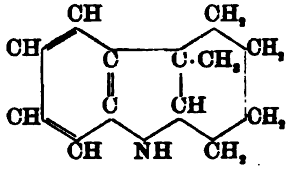
Arthur George Perkin, *Apiin und Apigenin. II. Teil. Notiz über Vitexin.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 669.) *Mononitroapigenin* entsteht, wenn man 3 g gepulvertes Apigenin in 12 g Salpetersäure (D. 1,42) und 60 ccm W. einträgt und 20 Min. kocht. *α-Trinitroapigenin* bildet sich, wenn man je 1 g Apigenin in 5 ccm Essigsäure suspendiert, 4 ccm Salpetersäure (D. 1,42) eintropfen läßt und erhitzt. Die isomere *b-Verb.* erhält man durch Zufügen von Apigenin zu kalter Salpetersäure (D. 1,54). Aus Apigenin mit einem Gemisch derselben Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht *Tetranitroapigenin.* (J. Chem. Soc. London **77**. 416—23. April. Yorkshire College.) Posner.

Arthur George Perkin, *Die gelben Farbstoffe verschiedener Tanninarten. VII. Teil. Arctostaphylos Uva ursi, Hämatoxylon Campeachianum, Rhus Metopium Myrica Gale, Coriaria myrtifolia und Robinia pseudacacia.* (J. Chem. Soc. London **77**. 423 bis 432. — C. **1900**. I. 669. Yorkshire College.) Posner.

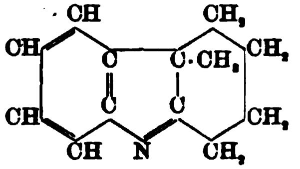
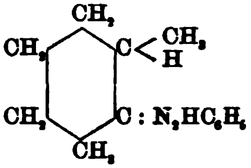
G. Plancher, *Über einige Umwandlungen von Tetrahydrocarbazol.* Mitbearbeitet von **G. Testoni**. Die von Zanetti und Levi (Gaz. chim. ital. **24**. II. 112; C. **94**. II. 747) beschriebene Base $C_{14}H_{17}N$ (I.) verliert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor ihr an den Stickstoff gebundenes Methyl unter B. einer Base $C_{13}H_{17}N$ (II.). Letztere liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat einen Körper $C_{13}H_{15}N$ (III.), ein Methylcarbazolenin, das synthetisch durch Kondensation des Phenylhydrazons vom α-Methylketohexamethylen (IV.) unter gleichzeitiger B. von Methyltetrahydrocarbazol (V.) gewonnen werden kann.

Die *Base* $C_{14}H_{17}N$ (I.) wurde über ihr *Pikrat*, $C_{14}H_{17}N\cdot C_6H_3N_3O_7$, aus A. gelbe Krystalle, F. 157—158°, gereinigt u. aus demselben auf umständlichem Wege durch

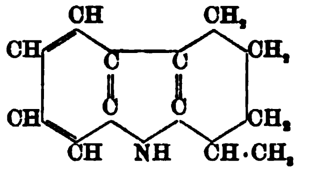
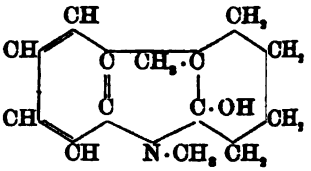
Dest. zunächst in Form eines *Hydrates*, $C_{14}H_{19}NO$ (VI.), bereitet. F. 57—58°, Kp_{21}. 180—181°. In äth. Lsg. giebt die Base mit trockener HJ ein Jodhydrat, $C_{14}H_{17}N \cdot HJ$, wl. in A., F. 211°, bei 225° sich zers. — *Base* $C_{13}H_{17}N$ (II.). B. In

I.  II. 

Form seines Jodhydrats, $C_{13}H_{17}N \cdot HJ$, aus absol. A. Krystalle, F. 196—197°, beim 12-stündigen Erhitzen des Jodhydrats, F. 211°, mit Phosphor und HJ zunächst auf 150° und dann auf 200—230°. Die aus dem Jodhydrat durch Alkali abgeschiedene Base, die dem Trimethylindolenin von FERRATINI (Gaz. chim. ital. **23**. II. 115) ähnelt, hat sekundären Charakter. *Pikrat*, aus Bzl. hellgelbe Krystalle, F. 161°, ll. in A. — *Base* $C_{13}H_{15}N$ (III.) entsteht bei der alkal. Oxydation der Base $C_{13}H_{17}N$

III.  IV. 

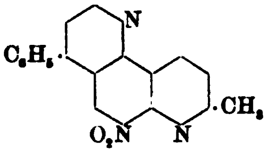
mittels k. $KMnO_4$, sowie synthetisch aus dem *Phenylhydrazon des α-Methylketohexamethylens*, Kp_{22}. 204—205°, durch Kondensation mittels einer alkoh. $ZnCl_2$-Lsg. beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Im letzteren Falle bildet sich neben der Base $C_{13}H_{15}N$, die ein *Pikrat*, $C_{13}H_{15}N \cdot C_6H_3N_3O_7$, zwl. in A., F. 170°, liefert und mit der mittels $KMnO_4$ erhaltenen Base völlig identisch ist, ein krystallinisches, nicht basisches *Produkt* von Indolcharakter, das noch nicht näher untersucht wurde.

V.  VI. 

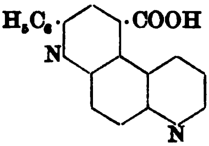
Den Schluſs der Arbeit bilden theoretische Betrachtungen des Vf.'s über die Umwandlungen von Pyrrol- in Pyridinkerne im Anschluſs an frühere Mitteilungen (vgl. S. 867) und die Angaben von BAMBERGER und DJIERDJIAN (S. 669) über den Pyrrolaldehyd. Vf. exempliziert eingehender die B. von β-Chlorpyridin aus Pyrrol mittels Chlf. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 218—23. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

C. Willgerodt, *Zur Kenntnis der Nomenklatur und Schreibweise von Chinopyridinen und Chinochinolinen, zu denen die sog. „Phenanthroline" gehören.* Der Vf. versteht unter „*Chinopyridinen*" im allgemeinen Verbb., welche aus Aminochinolinen oder Diaminobenzolen nach der SKRAUP'schen Rk. oder auf anderen Wegen darstellbar sind und in ihrem dreiringigen Grundkern 1 Benzol- und 2 Pyridin- oder 1 Chinolin- und 1 Pyridinkern enthalten. Als „*Chinochinoline*" sieht er nur solche Körper an, deren Strukturformeln, von zwei Seiten betrachtet, sich als Chinoline, bezw. Doppelchinoline auffassen lassen; charakteristisch für diese Verbb. ist, daſs

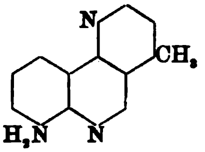
beide Pyridinringe derselben direkt mit dem Benzolkern vereinigt sind; hierher gehören also auch die *Phenanthroline* und deren Derivate. — Als Chinopyridine im engeren Sinne bezeichnet der Vf. Chinolinabkömmlinge, in welchen der zweite Pyridinring mit dem Pyridinkern des Chinolins zusammenhängt; hier wären also auch die Chinochinoline MARCKWALD's (LIEBIG's Ann. **279**. 1; C. **94**. II. 200) einzureihen. — Die Stellen, an welchen der zweite Pyridinkern mit dem Chinolin vereinigt wurde, sollen in der Weise gekennzeichnet werden, daſs dasjenige C-Atom des Chinolinkernes, mit welchem das N-Atom des neu geschaffenen Pyridinkernes zusammenhängt, zuerst und das zu diesem o-ständige C-Atom, mit welchem das dritte C-Atom des neuen Pyridinringes verbunden ist, zu zweit genannt werden; hierbei werden zur Bezeichnung der Chinolinkohlenstoffatome die üblichen Buchstaben: o-, m-, p-, a-, α-, β- und γ- verwendet, während die Verkettungsstelle durch einen Doppelpunkt angedeutet wird. — Zur Erläuterung dieser Regeln mögen folgende Beispiele dienen:



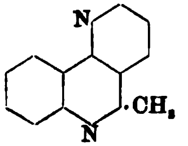
α-Methyl-o-nitrochino-α : p,γ-phenylchinolin.



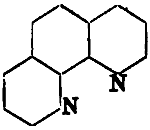
Chino-p : α,α-phenylchinolin-γ-carbonsäure.



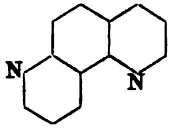
o-Aminochino-γ : β,γ-methylpyridin.



α-Methylchino-γ : β-pyridin (Chinaldino-γ : β-pyridin; MARCKWALD's α-Methyl-γ-chinochinolin).

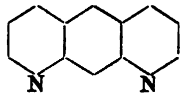


Chino-o : m-chinolin (o-Phenanthrolin).

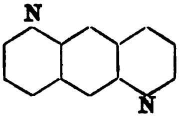


Chino- {m : o / a : p} -chinolin (m-Phenanthrolin).

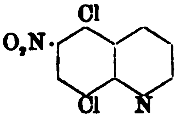
Da man bisher nach der SKRAUP'schen Rk. aus m- oder p-Aminochinolin statt der erwarteten Chino-m : p- und Chino-p : m-chinoline (I. und II.) immer nur Phenanthroline erhalten hat, bei deren B. die Anlagerung des neuen Pyridinkerns an den m : o- und p : a-Stellen des Chinolins erfolgte, so ist die Frage noch zu entscheiden, ob derartige Chinochinoline überhaupt darstellbar sind; um hierüber Gewiſsheit zu

I. 

Chino-m : p-chinolin.

II. 

Chino-p : m-chinolin.

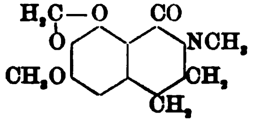
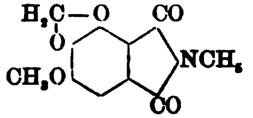
III. 

erlangen, beabsichtigt der Vf., das Dichlornitrochinolin der Formel III., welches aus 4-Nitro-2,5-dichloranilin erhältlich sein muſs, zu reduzieren und dann der SKRAUP'schen Rk. zu unterwerfen. (Chem.-Ztg. **24**. 311—12. 11/4.) STELZNER.

G. Wulf, *Über die Oxydationsprodukte des Cotarnins.* Der Zweck gegenwärtiger Arbeit ist die Unters. der Oxydationsprodd., welche man bei der Einw. von $KMnO_4$ auf Cotarnin erhält. 6 g trockenes, noch etwas Alkali enthaltendes Cotarnin werden

mit 250 ccm W. geschüttelt; hierauf läfst man eine Lsg. von 19 g $KMnO_4$ in 1 l W. langsam hinzufliefsen. Nach dem Filtrieren wird mit HCl angesäuert und mit $CHCl_3$ das *Oxycotarnin*, $C_{12}H_{13}NO_4 + H_2O$, ausgeschüttelt. Aus dem Nd. von MnO_2 läfst sich durch Chlf. das *Cotarnmethylimid*, $C_{11}H_9NO_5$, gewinnen. Die wss. Fl. enthält aufserdem noch KCl, *oxalsaures Kalium* und *cotarnsaures Kalium*, $C_{10}H_7O_7K + 2^1/_2 H_2O$; ferner entsteht CO_2 (13 %).

Das Oxycotarnin wird behufs Reinigung aus W. umkrystallisiert und hat einen F. 69—70°. Bei 50—90° getrocknet, verliert es 1 Mol. W. und hat einen F. 108°. Das Molekulargewicht wurde nach der Gefrierpunksmethode in Bzl. bestimmt. Die Verb. ist in A. u. $CHCl_3$, W., Bzl. ll.; wl. in Ä. u. Lg. Ihre Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen purpurn. Eine Acetylgruppe läfst sich nicht einführen. Das Oxycotarnin giebt mit Platinchlorid ein swl. Doppelsalz vom F. 179—180°. Das gelbe Goldchloriddoppelsalz hat einen F. 160°. Mit Bromwasser erhält man die *Verbindung* $C_{12}H_{12}BrNO_4$ als krystallinisches Pulver vom F. 125—126°. Vf. schreibt

I.  II. 

dem Oxycotarnin die Strukturformel (I.) zu; Br substituiert das letzte Wasserstoffatom im Benzolkern.

Das Cotarnmethylimid krystallisiert in verfilzten Nadeln vom F. 205—206°; es sublimiert bei 190—195°. Bei Einw. von Alkali auf dasselbe erhält man *Cotarnsäure* u. *Methylamin*, wodurch die Annahme der Strukturformel II. als berechtigt erscheint. (Bull. Acad. St. Pétersb. [5] **11**. 45—57. September 1899. St. Petersburg.) Lutz.

Hooper Albert Dickinson Jowett, *Über Pilocarpin und die Alkaloide der Jaborandiblätter.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 771.) Salze des *Pilocarpins.* Nitrat, $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot HNO_3$. Krystalle aus A. oder W. F. 178°. $[\alpha]_D = +82,90°$ (c = 9,572) l. in 6,4 Teilen W. oder in 269,3 Teilen absol. A. bei 20°. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl$. Krystalle aus A. F. 204—205°. $[\alpha]_D = +91,74°$ (c = 9,924). — Bromhydrat, $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot HBr$. Krystalle aus A. F. 185°. $[\alpha]_D = +77,05°$ (c = 10,058). — Sulfat. Krystalle aus A.-Ä. F. 132°. $[\alpha]_D = +84,72°$. — Pikrat. Krystalle aus W. F. 147°. — Chloroaurat, $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot HAuCl_4 \cdot H_2O$. Krystallinischer Nd. Es konnte unter allen Bedingungen nur dies eine Chloroaurat erhalten werden. F. (wasserfrei) ca. 117—130°. Beim Kochen mit W. liefert es das Goldchloriddoppelsalz $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot AuCl_3$. Krystalle vom F. 163°. — Chloroplatinat, $(C_{11}H_{16}O_2N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Platten aus angesäuertem W. F. 218° unter Zers. — Jodäthylat, $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot C_2H_5J$. Kubische Krystalle aus A.-Ä., sll. in W. u. A. F. 114°. Das Pilocarpin hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +100,5°$ (c = 1—20), bei Ggw. eines Überschusses von Alkali +31,5°. Pilocarpin bildet auch Metallsalze. Das Natriumsalz bildet eine firnisartige M. Bariumsalz, ll. in W. und A. Kupfersalz, $(C_{11}H_{15}O_3N_2)_2 \cdot Cu$, konnte nicht rein erhalten werden. Auch das Silbersalz wurde nur unrein dargestellt. Das früher von Hardy u. Calmels angegebene, erwies sich als Silberoxyd. — Silbernitratdoppelsalz, $(C_{11}H_{16}O_2N_2)_2 \cdot AgNO_3$. Krystalle vom F. 141° entsteht unter den verschiedensten Bedingungen. Ein zweites Salz konnte nie erhalten werden.

Salze des *Isopilocarpins.* Nitrat, $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot HNO_3$. Prismen aus W. oder A. F. 159°. $[\alpha]_D = +35,68°$ (c = 6,586), l. in 8,4 Tln. W. bei 19°, in 357,3 Tln. absol. A. — Chlorhydrat, $(C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl)_2 \cdot H_2O$. Krystalle aus A.-Ä. $[\alpha]_D = +38,8°$ (c = 4,974). F. 127° (lufttrocken) oder 159° (wasserfrei). — Bromhydrat. Wasser-

freie Krystalle aus A.-Ä. F. 147°. $[\alpha]_D = +32,8°$ (c = 2,288). — Pikrat. Nadeln vom F. 161°. — Chloroaurat, $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot HAuCl_4$. Krystalle vom F. 158—159°. Liefert beim Kochen mit W. das Goldchlorid. — Doppelsalz, $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot AuCl_3$. F. 185—186°. — Chloroplatinat, $(C_{11}H_{16}O_2N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Orangefarbige Schuppen vom F. 226—227°. — Jodmethylat. Krystalle aus A. F. 114°. $[\alpha]_D = +30,4°$ (c = 2,734). Das *Isopilocarpin* selbst konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Es ist ein farbloses Öl v. Kp_{10}. 261°. $[\alpha]_D = +42,8°$ (c = 6—12). Es bildet ein Kupfersalz und ein Silbernitratdoppelsalz, aber beide wurden nicht rein erhalten.

Salze des *Pilocarpidins*. Nitrat, $C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot HNO_3$. Prismatische Krystalle. F. 135°. $[\alpha]_D = +73,2°$ (c = 7,104), l. in 2 Tln. W. bei 15°, in 82,56 Tln. absol. A. bei 15°. — Chloroaurat. Fällt nicht als Nd., doch wurden beim Eindunsten Krystalle vom F. 124—125° erhalten und aus Eg. umkrystallisiert. Chloroplatinat, $(C_{10}H_{14}O_2N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot 4H_2O$. Gelbe Nadeln. F. 88—89° (lufttrocken) oder 187° (wasserfrei). Die Base hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +81,3°$ (c = 1,5374), bei Ggw. von überschüssigem Alkali $[\alpha]_D = +35,2°$ (c = 1,409). (J. Chem. Soc. London **77**. 473—98. April. Wellcome Chemical. Laboratories.) POSNER.

Physiologische Chemie.

Friedrich Czapek, *Zur Chemie der Zellmembrane bei Laub- und Lebermoosen.* Die Zellwände der Moose geben mit Jodreagenzien, wie schon früher gelegentlich von manchen Autoren festgestellt ist, garnicht oder nur mit Schwierigkeit die Blaufärbung der Cellulose. Im Zusammenhang mit seinen Unterss. über das „*Hadromal*" (**99**. I. 692) hat der Vf. deshalb einmal eine gröfsere Zahl von Laub- und Lebermoosen regelrecht auf die Beschaffenheit der Zellwände geprüft.

Der Hauptsache nach ergab sich zweierlei: 1. Eine direkte Cellulosereaktion erhält man in der Regel nicht, immer aber nach kürzerem oder längerem Kochen mit Natronlauge. — 2. Sehr häufig geben die Zellhäute der Moose die MILLON'sche Rk. oder eine schwarzgrüne Eisenreaktion, sowie lebhafte Gelbfärbung mit Natronlauge. Die MILLON'sche und die Eisenprobe schliefsen sich bei demselben Objekt oft aus, kommen aber auch neben einander vor.

Die MILLON'sche Rk. zeigt von den Laubmoosen besonders schön Sphagnum. Durch längeres Kochen mit 1%iger Natronlauge bei drei Atmosphären gelang es, den Träger der Rk. zu isolieren. Der Körper, der in W. und A. ll. ist, scheint eine phenolartige Verb. zu sein, deren nähere Zus. noch festzustellen ist. Die MILLON'sche Probe giebt eine intensiv kirschrote Färbung. Der Vf. schlägt für die Substanz den Namen *Sphagnol* vor. Die schwarzgrüne Eisenreaktion scheint von einer Gerbsäure herzurühren. Sie wurde aus den Membranen durch längeres Kochen mit W. bei einem Überdruck von drei bis fünf Atmosphären extrahiert. Der Vf. nennt sie *Dicranumgerbsäure*. Sphagnol kommt besonders bei solchen Laubmoosen vor, die feuchte Standorte bevorzugen. Durch einige Versuche konnte der Vf. feststellen, dafs es ziemlich stark antiseptische Eigenschaften hat. Es scheint also ein Schutzmittel gegen die Wirkung nasser Standorte zu sein. (Flora **86**. 361; Apoth.-Ztg. **15**. 262.) ARENDT.

E. Schulze, *Über Eiweifszerfall und Eiweifsbildung in der Pflanze.* PRIANISCHNIKOW (Ber. Dtsch. botan. Ges. **17**. 151; C. **99**. II. 57) erklärt die Beobachtung, dafs in jungen, an Eiweifszersetzungsprodd. reichen Papilionaceenpflänzchen eine Zunahme der Eiweifsstoffe ohne Verringerung des Asparagins stattfindet, mit der Annahme, dafs in diesen Fällen der Stickstoff für die Eiweifssynthese in der Hauptsache nicht vom Asparagin, sondern von anderen Eiweifszersetzungsprodd. geliefert werde. Diese Beobachtung findet eine bessere Erklärung in der Hypothese des Vf.'s,

dafs die zunächst entstehenden Zersetzungsprodd. des Eiweifses eine Umformung in Glutamin und Asparagin erfahren, weshalb das zur Eiweifssynthese verbrauchte Asparagin immer wieder gebildet wird. Deshalb werden sich in jüngeren Keimpflanzen die primären Prodd. des Eiweifszerfalles vollständiger finden als in älteren Pflänzchen. Thatsächlich konnte Vf. aus 9 Kulturen 6—7tägiger Keimpflanzen von Pisum sativum, Vicia sativa, Lupinus luteus, Lupinus albus und Lupinus angustifolius solche primären Zersetzungsprodd. in gröfseren Mengen isolieren, während diese Prodd. aus 2—3wöchentlichen Keimpflanzen nicht oder nur in sehr geringer Menge erhalten wurden. Während durch Verss. festgestellt ist, dafs das Asparagin für die Pflanze ein Eiweifsbildner ist, haben sich die Amidosäuren nicht als ein gleich gutes oder besseres Material für die Eiweifssynthese erwiesen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **18**. 36—42. 22/3. [11/2.].) SIEGFRIED.

Ernst Erdmann, *Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe.* (Erwiderung zu S. 824.) Die Reklamation von WALBAUM, auf die sich HESSE bezieht, hält Vf. für ebenso unbegründet, wie dessen eigene. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 345. 3/4.) WOY.

Th. Rumpf und **O. Schumm**, *Über eine durch Fütterung mit Ammoniumsulfat erzeugte chemische Veränderung des Blutes.* Das Blut einer Hündin, welche drei Monate täglich 6 g Ammoniumsulfat zur Nahrung erhalten hatte, besafs einen geringeren Wassergehalt als das eines Kontrolltieres, einen höheren Chlorgehalt und einen geringeren Natriumgehalt, der bei weitem nicht ausreichte, das Chlor zu binden. Auch der Kaliumgehalt war verringert, so dafs nach Bindung des Chlors an Natron und Kali nur sehr wenig des letzteren übrig blieb. Hingegen war der Calciumgehalt beinahe auf das Doppelte gestiegen. Die Verarmung des Blutes an Alkali tritt ein, da das verfütterte Ammonsulfat gespalten und der Säurekomponent rascher als der Ammoniakkomponent ausgeschieden wird. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 249—55. 3/4. [13/2.] Hamburg. Lab. d. Neuen Allgem. Krankenhauses.) SIEGFRIED.

F. Gallard, *Über die Absorption von Jodiden durch die menschliche Haut.* Ebenso wie durch die Haut von Kaninchen dringen Jodide in wss. Lsg. durch die menschliche Haut. Wurden während 20 Tagen täglich die Arme 30 Minuten in eine körperwarme 5%ige Jodnatriumlsg. getaucht, so wurde Jod aufgenommen und im Harne ausgeschieden. Diese Ausscheidung geschieht sehr langsam. Durch Einatmen der Dämpfe einer wss. Jodnatriumlsg. wurden nur sehr geringe Jodmengen aufgenommen und schnell wieder ausgeschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 858—61. [26/3.*].) SIEGFRIED.

Edmond Fiquet, *Über die physiologischen Eigenschaften der Nitrile.* Die Verss. an Kaninchen und Meerschweinchen ergaben, dafs vom Acetonitril 1,5 ccm pro kg Tier erforderlich sind, um das Tier zu töten, dafs also das Acetonitril nicht so giftig ist, als man allgemein annimmt. Im allgemeinen sind die höheren Nitrile giftiger. Die Erscheinungen, welche bei der Vergiftung mit Nitrilen eintreten, sind analog denen, welche bei der intravenösen Injektion von menschlichem diabetischen Harn auftreten. Deshalb glaubt Vf., dafs solche toxischen Harne Nitrile enthalten. Die Ggw. der mit Natrium gesättigten Carboxylgruppe setzt die toxischen Eigenschaften der Nitrile wesentlich herab, ohne sie jedoch jemals ganz aufzuheben. Ebenso wie die Gruppe COOH scheint sich die Gruppe SO_3H zu verhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 942—45. [2/4.*].) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Frédéric Dienert, *Über die Gärung der Galaktose und über die Anpassung der Hefe an diese Zuckerart.* Vf. hat sich für seine Unterss. reine Galaktose nach der Vorschrift von BAU hergestellt, nur daſs er statt des Saccharomyces apiculatus den Sacch. Ludwigii zur Vergärung der in der Handelsgalaktose vorhandenen Glucose verwendete. Der zu reinigende Zucker wurde in einem Extrakt von Malzkeimlingen, dem 1 % Pepton und 1 % Ammoniumphosphat zugesetzt war, mit der genannten Hefe zusammengebracht. Der Sacch. Ludwigii wurde in einer Extraktlsg. von Malzkeimlingen mit 1 % Glucose gezüchtet.

Die Resultate, welche Vf. erhalten hat, lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: Die Galaktose ist ein vergärbarer Zucker, wie dies schon aus den Unterss. von FISCHER und THIERFELDER, sowie von BAU hervorgeht. Die Gärung derselben ist nur möglich, wenn sich die Hefe diesem Zucker angepaſst hat; die Dauer der Anpassung variiert bei den verschiedenen Hefen, sie ist schwach bei den Laktosehefen, wohl infolge der Ggw. von wenig Laktase, die eine flüchtige Gewöhnung hervorruft. Von den akklimatisierten Hefen wird die Glucose ca. 1,6 mal so schnell als die Galaktose vergoren. Eine „angewöhnte" Hefe verliert nach und nach diese Angewöhnung, wenn man ihr eine andere Zuckerart, als die Galaktose, Laktose oder Melibiose darreicht. Sobald man die Vermehrung begünstigt, tritt dieser Verlust schon innerhalb einiger Stunden ein. Die morphologischen Eigenschaften der Hefen haben keinen Einfluſs auf die Anpassung; gewisse wachstumshemmende Stoffe, wie Borsäure, Toluol, verhindern wohl die Anpassung, nicht aber die Vergärung der Glucose. Der A. ist der Gärung der Galaktose schädlicher, als derjenigen anderer Zuckerarten.

Man kann bei einer Hefe den Verlust ihrer Zymase herbeiführen, sobald man sie in einem peptonreichen Medium züchtet. Eine solche Hefe verliert dann ihre Fähigkeit, sich der Galaktose anzupassen, wenn man sie nicht in Ggw. von Glucose verjüngt; diese Anpassung gelingt schwer bei Anwesenheit von Levulose. Die Anpassung der Hefen ist bei einigen derselben mit einer gröſseren Abscheidung von Melibiase oder Laktase begleitet, und umgekehrt. Vf. nimmt an, daſs es nur eine einzige Zymase giebt, die sich während der Anpassung bilden kann, und die die Zers. der Galaktose bewirkt. Dieser Wechsel in der Konstitution der Zymase geht mit dem Wechsel in der Konstitution des Protoplasmas einher. Die Erscheinung der Akklimatisation ist also in diesem Falle eine tiefgreifende Veränderung des Zellenzustandes, hervorgerufen durch ein der Glucose sehr verwandtes Kohlehydrat; man kann den Vorgang mit der Einw. der Toxine auf die Leukocyten vergleichen. (Ann. Inst. Pasteuer **14**. 139—89. 25/3.) PROSKAUER.

P. Lindner, *Die biologische Bedeutung der Zymase für die Hefe.* Bei den meisten Kulturhefen reicht die einfache Eintrocknung bei gewöhnlicher Temperatur schon aus, um einen hohen Prozentsatz der Zellen abzutöten. Nicht so „empfindlich und kurzlebig" wie die Zelle ist die von ihr erzeugte Zymase. Trockene Hefe, in frische Würze gebracht, kann innerhalb kurzer Zeit deutliche Gärungserscheinungen hervorrufen. WILL führte diese Erscheinung auf ein Enzym zurück, was durch die späteren Unterss. BUCHNER's Bestätigung gefunden hat. Vf. erörtert hier die Frage, ob durch die Wirkung der Zymase ein Vorteil für die wenigen noch lebend gebliebenen Zellen geschaffen wird. Diese Frage wird bejaht. Da, wo in der getrockneten Hefe die Zymase noch wirksam ist, sorgt diese dafür, daſs bis zum Zeitpunkt, wo die Sprossungen schon zahlreicher geworden sind, und wo der Hefenachwuchs selbst schon die ersten Gärwirkungen ausübt, die Bakterien im Schach gehalten werden.

Da nicht jede Hefenart gegen das Eintrocknen so empfindlich ist, wie unsere Brauereihefen — die Kahmhefen, die Pastorianusarten und andere wilde Hefen sind sogar ziemlich widerstandsfähig —, so ist dies der gefährliche Punkt bei der Verwendung getrockneter Bierhefe. Auch wenn dieselbe nur wenig wilde Hefe als Beimengung gehabt hat, verschiebt sich dieses Verhältnis nach dem Eintrocknen bedeutend. Die Nachzucht von dem Gemisch dürfte daher nicht besonders als Anstellhefe zu empfehlen sein. Nur Brauereien mit sehr reinen Hefensätzen sollten sich daher mit der Darst. von Trockenhefe befassen. Der Empfänger solcher Präparate muſs die frische Gärung genau mkr. verfolgen. Es werden alle jene Kunstgriffe am Platze sein, die für das Eliminieren der wilden Hefen ermittelt worden sind. Es dürfte sich bei der Anwendung getrockneter Hefe empfehlen, nicht zu dünne und nicht zu viel Würze zu verwenden, denn je gröſser das Würzequantum, um so schwächer die Gärungserscheinungen, und um so weniger ist der Schutz der lebenden Hefezellen vor der Bakterienflora gewährleistet. Ob auſser der Zymase noch die anderen in der Hefezelle vorhanden gewesenen, beim Trocknen derselben aber jedenfalls noch nicht zerstörten Enzyme eine antibakterielle Wirksamkeit entfalten mögen, ist noch nicht festgestellt. Die Versuche von E. FISCHER u. a. machen dies wahrscheinlich, ebenso gewisse Beobachtungen des Vf's. (Wchschr. Brauerei 17. 173—74. 20/3.)

PROSKAUER.

R. Albert und **E. Buchner**, *Hefepreſssaft und Fällungsmittel.* (Vgl. S. 678.) Die Vff. haben es jetzt durch Zusatz von Glycerin, von WITTICH's bekanntem Lösungsmittel für Enzyme, erreicht, daſs die Lsg. des A.-Ä.-Nd. des Hefepreſssaftes auch nach dem Filtrieren die frühere Gärkraft besitzt (loc. cit.). Der fördernde Einfluſs des Glycerinzusatzes beweist, daſs es sich um Auflösung des wirksamen Stoffes handelt; würde nur eine Suspendierung von Protoplasmastückchen eintreten, so bliebe es unverständlich, warum reines W. nicht ebenso günstig wirkt. Mit der Annahme von lebenden Protoplasmastückchen ist übrigens auch die Unempfindlichkeit der wirksamen Substanz gegen A. und besonders gegen Ä. unvereinbar; lebende Protoplasmasplitter müſsten dadurch sogleich getötet werden. Wird die Glycerinlsg. der A.-Ä.-Fällung aus frischem Preſssaft abermals in A. und Ä. (400 ccm absol. A. und 200 ccm Ä.) eingetragen, so resultiert ein Nd. von kaum verminderter Gärkraft. Daher ist zweimalige Fällung für die Zymase fast unschädlich. Eine Anreicherung des Nd. an jenem Enzym findet dabei aber auch nicht statt, offenbar, weil die Beimengungen ebenfalls mit niedergerissen werden. Die Höhe des Glycerinzusatzes war für die Gärkraft des Filtrates ohne groſsen Einfluſs; in allen Fällen, bei schwach gärkräftigem, wie bei gutem Preſssaft, wurde durch Auflösen des A.-Ä.-Nd. in glycerinhaltigem W. [auf 100 ccm Preſssaft 800 ccm absol. A. und 400 ccm Ä.; der Nd. wurde mit 90 ccm wss. Glycerinlsg. (D. des Glycerins 1,26) von 2,5—20% behandelt] auffallenderweise sogar etwas höhere Gärwirkung erzielt, als mit dem frischen Saft. Für die Annahme, daſs die proteolytischen, die Zymase zerstörenden Enzyme des Preſssaftes (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2669; HAHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 200; C. **98**. I. 70. 680) entweder durch Behandlung mit A.-Ä. oder durch das Glycerin in ihrer schädlichen Wirkung gehemmt werden, führen Vff. eine Versuchsreihe an, bei der frischer Hefepreſssaft ohne und mit 10% Glycerinzusatz, ferner Hefepreſssaft, nach dem 20stünd. Stehen bei Zimmertemperatur ohne und mit 10% Glycerin in der Gärwirkung untersucht werden. Ferner werden die analytischen Belege wiedergegeben, die beweisen, daſs durch die zweimalige Behandlung mit A. u. Ä. an Gärkraft nur wenig verloren gegangen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 971—75. 9/4. [30/3.] Berlin. Chem. Lab. Landw. Hochsch.)

PROSKAUER.

M. W. Beijerinck, *Schwefelwasserstoffbildung in den Stadtgräben und Aufstellung der Gattung Aërobakter.* Vf. hatte früher das in Stadtgräben vorkommende

Spirillum desulfuricans beschrieben, welches Sulfat zu reduzieren vermag (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 1. 1; C. 95. II. 169). Von anderen Bakterien vermögen das Proteobakter septicum, P. skatol., P. pseudopulcher nicht nur H_2S und Sulfide zu erzeugen, sondern auch Merkaptane. Um solche Arten auf dem Nährboden sofort kenntlich zu machen, wird der Fleischgelatine oder dem Agar Bleiweifs zugesetzt, so dafs das Medium weifs aussieht. Die sulfidbildenden Keime werden darauf als braune Kolonien sichtbar. Auf diese Weise liefs sich feststellen, dafs auch unter den „eigentlichen, temporär (fakultativ) anaëroben Gärungserregern" Sulfiderzeuger sind, und unter ihnen hebt sich das B. coli com. durch Intensität der Sulfidbildung besonders hervor, dann folgt B. lactis aërog. Alle diese Bakterien fafst Vf. unter der Gattung Aërobakter zusammen. Bei der Prüfung erzeugten kein PbS der Bac. fluoresc. liq., sowie andere Arten fluoreszierender Bacillen, die ebenfalls im Grabenw. vorkommen. Von der vom Vf. aufgestellten Gattung Aërobakter wird der Schwefel, das Hydrosulfit, Thiosulfat, Tetrathionat, Sulfit, Pentathionat in H_2S übergeführt. Das durch Aërobakter erzeugte Sulfid bleibt zum Teil an oder in dem Bakterienkörper zurück. Eiweifskörper werden ebenfalls in gleichem Sinne zers. Die Ggw. des Sulfids in den Bakterien weist man durch Reduktion von Jodat zu Jod nach. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 6. 193—206. 31/3. [22/1.].) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Zängerle, *Zur Kenntnis des Pseudomucins aus den Eierstockcysten.* Das nach bekanntem Verf. aus dem fl. Inhalte eines Eierstockkystoms abgeschiedene Pseudomucin wurde mit Salzsäure zerlegt und als Zersetzungsprod. Glucosamin erhalten. Die reduzierende Substanz aus diesem Pseudomucin ist also identisch mit derjenigen, welche F. MÜLLER (Sitz.-Ber. Gesellsch. zur Beförd. der ges. Naturw. Marburg 1898. Nr. 6) aus dem Mucin des Sputums und der Submaxillardrüse und SEEMANN (Arch. f. Verdauungskrankh. 1898. 4) aus Ovomucoid und Eieralbumin erhalten hatte. Alle diese Glucoproteïde, als deren kohlehydrathaltiger Paarling das Glucosamin nachgewiesen werden konnte, bilden eine Gruppe von Körpern, welche sich dadurch auszeichnet, dafs sie als Sekretionsprod. von Zellen, und zwar von drüsenartigen Zellen, aufzufassen sind. (Münch. med. Wchschr. 47. 414—15. 27/3. Marburg. Medizinische Poliklinik.) PROSKAUER.

Fr. Pröscher, *Fällbarkeit von Farbbasen durch Ammoniumpersulfat.* Bei der Unters. vital gefärbter Organe mit Methylenblau beobachtete EHRLICH, dafs dieses durch Ammoniumpersulfat vollständig ausgefällt wird. Nach Vf.'s Unterss. ist das Gleiche der Fall mit Resorcinorange, Neutralrot, Diäthyltoluthioninchlorid, Succinicinrhodamin, Nitropentamethylviolett, Akridinorange, Indulinscharlach. Bis auf Spuren ausgefällt werden Tetraäthylsafranin, Nilblau, Diäthylsafranin, Thioflavin, Rosindulinsulfat, Phenosafranin, Chrysanilin, Naphtolblau, Thionin. Methylgrün wird sofort oxydiert. Von Alkaloiden wird durch Ammonpersulfat nur Apomorphin als käsiger Nd. gefällt, aber in kurzer Zeit oxydiert. (Chem.-Ztg. 24. 262. 28/3. Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M.) WOY.

Maurice Nicloux, *Vergleichende Bestimmung des Alkohols im Blute der Mutter, des Fötus und der Milch nach Einführung von Alkohol. Bemerkungen über die Bestimmung des Alkohols im Blute und in der Milch.* Vf. hat bereits früher mitgeteilt, dafs von der Mutter genossener A. in den Fötus und die Milch übergeht, und bringt jetzt weitere Belege für die Richtigkeit dieser Behauptung. Der Gehalt des Blutes der Mutter und des Fötus an A. wurde beinahe gleich dem der Milch gefunden. Da der A. auf den Fötus übergeht, wird dieser der Wirkung des A. beim

Alkoholismus der Mutter ausgesetzt. Vf. bezeichnet diesen Alkoholismus des Fötus als „kongenitalen Alkoholismus“.

Bei der Bestimmung des A. in Blut und Milch oxydiert Vf. das durch Vakuumdestillation erhaltene Destillat mit Kaliumchromat und Schwefelsäure und ermittelt die gebildete Essigsäure. Hierbei bilden sich nur sehr geringe Mengen Kohlensäure, so dafs der hierdurch verursachte Fehler nur höchstens 2°/₀ beträgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 855—58. [26/8.*].) SIEGFRIED.

Charrin und **Bourcet**, *Schwankungen des Jodgehaltes der Schilddrüse Neugeborener unter verschiedenen pathologischen Einflüssen.* Wenn die Mütter gegen Ende der Schwangerschaft schwer erkrankt sind an Alkoholismus, Pneumonie, Tuberkulose, Typhus etc. findet sich in den Schilddrüsen der Neugeborenen kein Jod, während in den Schilddrüsen Neugeborener von gesunden Müttern stets Jod bestimmbar ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 945—48. [2/4.*].) SIEGFRIED.

G. Bardet, *Therapeutische Wirkung der sauren Salze der Glycerinphosphorsäure.* Das saure Calcium- und Natriumsalz der Glycerinphosphorsäure steigern innerlich genommen nicht wesentlich die Phosphate des Harnes, erhöhen das Verhältnis von Harnstoff zum Gesamtstickstoff von 80 u. 85 auf 85 u. 90 zu 100, und die Acidität des Harnes. Sie haben dieselbe Wirkung wie die neutralen Salze, jedoch in erhöhtem Mafse. Betreffs der Steigerung der Acidität des Harnes wirken sie ebenso wie die Phosphorsäure, nur in geringerem Grade. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 956—57. [2/4.*].) SIEGFRIED.

R. Magnus, *Über die Veränderung der Blutzusammensetzung nach Kochsalzinfusion und ihre Beziehung zur Diurese.* Da bei den Verss. an Hunden Aderlässe gemacht werden sollten, wurde zunächst der Einflufs der Aderlässe auf die Blutzus. ermittelt. Während bekanntlich bei grofsen Blutentziehungen bei später entnommenen Blutproben das Blut verdünnter als anfangs ist, war hier, wo die entnommene Blutmenge 8°/₀ der Blutmenge des Tieres nicht überstieg, das Blut nicht verdünnter, sondern ein wenig konzentrierter nach den Blutentziehungen. Während der Salzgehalt unverändert geblieben war, war der Gehalt an Hämoglobin, an Trockensubstanz und Eiweifs vermehrt. Es waren aber infolge der Blutentziehung W. und Salz aus dem Blute ausgetreten. — Nach Infusion verd. (bis 0,9°/₀) Kochsalzlsg. tritt sehr starke Diurese ein. Es wird hier prozentisch mehr Kochsalz ausgeschieden als W., so dafs die im Körper zurückbleibende Lsg. verdünnter wird, als sie injiziert wurde.

Durch Injektion konzentrierterer Kochsalzlsg. wurde eine viel geringere Diurese bewirkt als durch Injektion verd. Lsgg. Wurde eine 35°/₀ige Kochsalzlsg. eingeführt, so wurde im Harne nur eine 1,2—1,6°/₀ige Kochsalzlsg. ausgeschieden, so dafs die eingeführte Lsg. im Körper noch konzentrierter wird. — In einigen Fällen trat nach der Kochsalzinfusion Zucker im Harne auf, in anderen nicht.

Nach Einfuhr hypotonischer Kochsalzlsgg. sinkt der osmotische Druck stark und bleibt bis zum Schlufs der Diurese niedrig, während er nach Einfuhr konz. Kochsalzlsgg. erheblich steigt. Die Kapillarwand hat also nicht die Fähigkeit, den osmotischen Druck des Blutes schnell zu regulieren. Bei Infusion konz. Kochsalzlsgg. findet ein erheblicher Austritt (bis 28°/₀) von Bluteiweifs in das Gefäfssystem statt. — Die Diurese ist eine Folge der Blutverdünnung. Diese findet bei Einfuhr konz. Salzlsgg. durch den Eintritt von W. aus den Geweben in die Blutbahn statt. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 68—103. 22/3. Heidelberg. Pharmak. Inst.) SIEGFRIED.

W. Ruschhaupt, *Über Acetonglykosurie.* Das Aceton, das normal nur in sehr geringen Mengen im Harne auftritt, wird beim Diabetes mellitus bekanntlich oft in sehr vermehrten Mengen ausgeschieden. Es läfst sich, wie Vf. zeigt, durch Aceton-

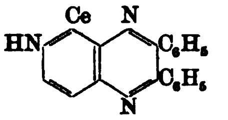
vergiftung künstliche Glykosurie erzeugen. Am sichersten tritt diese ein, wenn die Vergiftung durch Einatmen von Acetondämpfen geschieht, aber auch nach wiederholter intravenöser oder subkutaner Einführung oder nach Aufnahme per os trat bei den Versuchstieren Zucker im Harne auf. Dieser infolge der Acetonvergiftung im Harne ausgeschiedene Zucker ist jedenfalls aus den Kohlehydratvorräten des Körpers entstanden, da bei Hungertieren, bei denen das Glykogen des Körpers stark verbraucht ist, die Glykosurie nur in geringem Grade eintritt. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 127—41. 22/3. Heidelberg. Pharmak. Inst.) SIEGFRIED.

Erich Harnack und **Else von der Leyen**, *Über Indikanurie infolge von Oxalsäurewirkung.* Bei einem Falle von Vergiftung mit Kleesalz wurde der Harn sehr indikanreich gefunden. Durch Verfütterung von Oxalsäure liefs sich bei Hunden leicht Indikanurie hervorrufen, am besten aber durch Injektion einer wss. Lsg. von Natriumoxalat. In diesem Falle genügen schon sehr kleine Mengen (bei einem starken Hunde 0,06 neutralen Natriumoxalates) zur Erzeugung von Indikanurie. Dieselbe Wirkung hat auch die Vergiftung mit Schwefelsäure, jedoch sind hier wesentlich gröfsere Mengen notwendig. Vff. halten es für wahrscheinlich, dafs die durch Oxalsäure erzeugte Indikanurie nicht auf einer Darm-, sondern einer Gewebs-, bezw. Stoffwechsel wirkung beruht. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 205—21. 3/4. [9/2.] Halle a. S. Pharmak. Institut.) SIEGFRIED.

Wl. Gulewitsch, *Ein Fall von Meningocele.* MOTT und HALLIBURTON (Philos. Transact. **191**. 218) haben mitgeteilt, dafs die Cerebrospinalflüssigkeit bei der Paralysis progressiva Cholin enthält, während dieses in der normalen Cerebrospinalflüssigkeit nicht nachweisbar ist. Vf. hat die Cerebrospinalflüssigkeit, welche bei einer Meningoceleexzision erhalten wurde, auf die Ggw. von Cholin untersucht, dieses aber nicht nachweisen können. Der Patient zeigte keine Symptome von progressiver Paralyse. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 281—82. 3/4. [26/2.] Charkow. Med. chem. Lab. d. Univ.) SIEGFRIED.

Analytische Chemie.

Paul Gloefs, *Das Luteol, ein neuer Indikator verglichen mit anderen.* Das von AUTENRIETH empfohlene Luteol ist ein Oxychlordiphenylchinoxalin von nebenstehender Konstitution.



Es ist in Soda, Pottasche, Ätzalkalien u. Ammoniak schon in der Kälte mit lebhaft gelber Farbe l., durch Säuren wird es völlig entfärbt, die Empfindlichkeit ist eine gröfsere als die der sonst gebräuchlichen Indikatoren. (Mon. scient. [4] **14**. I. 140—41. März.) MUHLERT.

Edward John Russell, *Bemerkungen über die Bestimmung gasförmiger Schwefelverbindungen.* (J. Chem Soc. London **77**. 352—60. — C. **1900**. I. 689. Manchester. The Owens College.) POSNER.

G. Lunge u. **D. Segaller**, *Die Bestimmung von Sulfiden u. Thiosulfaten neben einander.* RICHARDSON u. AKROYD (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 171; C. **96**. I. 1080) veröffentlichten ein diesbezügliches Verf. und nannten dasjenige von LUNGE u. SMITH zeitraubend und ungenau. Vff. weisen nun durch eine Reihe von Verss. nach, dafs dies durchaus nicht der Fall ist, wenn man sich genau an ihre Vorschrift hält, d. h. die Sulfitlsg. in die überschüssige Jodlsg. fliefsen läfst, bis diese entfärbt ist und dieselbe ebenso in einen grofsen Überschufs von Permanganatlsg. (ca. zweimal so viel als nötig) einfliefsen läfst. In letzterem Fall wird der Überschufs an Permanganat

durch einen bekannten Überschufs an Ferrosulfatlsg. entfernt, und letztere wird mit Permanganat zurücktitriert. (J. Chem. Soc. Ind. **19**. 221—23. 31/3. [2/3.] Manchester.) Ruff.

A. Villiers und **E. Dumesnil**, *Über die Bestimmung des Ammoniaks und Stickstoffs*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 253—56. 5/4. — C. **1900**. I. 733.) Hesse.

Horace Jervis, *Zur Bestimmung des Mangans im Stahl*. Bei den Methoden, welche Mn titrimetrisch bestimmen, nachdem es durch Pb_3O_4 oder PbO_2 in Permanganat übergeführt worden ist, darf höchstens 1 g einer 1°/₀ Mn haltigen Probe verwendet werden. Bei höherem Mangangehalte erhält man nicht nur relativ, sondern auch absolut weniger Mn, so dafs z. B. Vf. einmal 0,4 statt 13°/₀ Mn fand.

Bei der Methode ist Al ohne Einflufs, ebenso Cu, Ni, Mo. Die Methode kann sogar dazu dienen, geringe Mengen Mn in metallischem Mo zu bestimmen, sobald man aus der Lsg. Graphit und Wolfram abfiltriert. Bei Ggw. von Cr darf die Titration des Permanganats nicht mit Ferrosulfat vorgenommen werden, da die Chromsäure gleich schnell reduziert wird. Vf. empfiehlt in diesem Falle die Anwendung von Ammonoxalat, das in möglichst geringem Überschufs zugegeben und mit titrierter Permanganatlsg. zurückgenommen wird. Die Chromsäure kann dann weiter mit Ferrosulfat titriert werden. Die Resultate fallen aber zu niedrig aus, wenn mehrere Prozent Cr vorhanden sind, da alsdann Cr nicht völlig in Lsg. geht, sondern beim PbO_2-Nd. verbleibt. (Chem. News **81**. 171—72. 12/4.) Woy.

C. Marie, *Elektrolytische Bestimmung des Bleies im Sulfat und Chromat. Anwendung zur Analyse von Bleigläsern und Bleichromaten*. Um das Bleisulfat in HNO_3 zu lösen, wendet Vf. Ammoniumnitrat an und verfährt in folgender Weise. Bleisulfat wird in dem Glase, in welchem die Elektrolyse vorgenommen werden soll, mit HNO_3 behandelt und Krystalle von Ammoniumnitrat allmählich bis zur Lsg. zugefügt. Nach vollständiger Lsg. wird mit W. verdünnt und unter den gewöhnlichen Bedingungen bei 60—70° elektrolysiert. Für 0,3 g Sulfat sind ca. 5 g Ammoniumnitrat nötig. — Zur Analyse der Bleigläser werden dieselben mit HF behandelt, welche mit so viel H_2SO_4 versetzt ist, dafs die Basen in Sulfate verwandelt werden können. — Bleichromat löst sich in HNO_3 und Ammoniumnitrat noch leichter auf als Bleisulfat. Für 0,5 g Chromat genügen 2 g. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1032—33. [9/4.*] Fakultät der Wiss. Prakt. Unterricht der angew. Chemie.) Hesse.

G. Candussio, *Über ein neues Reagens auf Phenolverbindungen*. Vf. empfiehlt als noch empfindlicher wie Eisenchlorid eine 1°/₀ige Lsg. von Kaliumferricyanid mit 10—20°/₀ reinen Ammoniaks. Die entstehende Färbung ist meist braun, bei einigen Phenolen charakteristisch gelb. In einer Tabelle werden die Rkk. dieses Reagenzes mit Angabe der Empfindlichkeit und unter Vergleichung mit Eisenchlorid zusammengestellt. (Chem.-Ztg. **24**. 299—301. 7/4. Parenzo-Istrien.) Woy.

James T. Conroy, *Die Prüfung von Aceton*. Vf. zeigt an der Hand einer Reihe von Verss., dafs die von der britischen Regierung angenommene Prüfung des Acetons mit Kaliumpermanganat in hohem Mafse durch Temperatur u. Licht beeinflufst wird. Er schlägt deshalb die Festsetzung einer Temperatur (60° F.) für die Prüfung und Fernhalten von Licht von den zu untersuchenden Proben vor. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen verbrauchtem Aceton und Kaliumpermanganat liefs sich nicht finden. (J. Chem. Soc. Ind. **19**. 206—9. 31/3. [28/2.] Liverpool.) Ruff.

Otto Ruff, *Methoden zur Erkennung und Reindarstellung von Zuckern* (Vortrag). Im Anschlufs an frühere Arbeiten auf diesem Gebiet und mit besonderer Berücksichtigung der Unters. der Drogen bespricht Vf. die verschiedenen Wege, etwa vor-

handene Zucker nachzuweisen und krystallisiert zu erhalten, u. weist dabei auf sein mit Ollendorf ausgearbeitetes Verf. hin (S. 19), das sich vorteilhaft zur Isolierung von Zuckern auch ohne vorhergehende Isolierung der Benzylphenylhydrazone verwenden läſst. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **10**. 43—52. 6/4. [1/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) Ruff.

Friedrich Eschbaum, *Über den Nachweis von kleinen Mengen Zucker im Harn.* An vorstehendes Ref. anknüpfend, rät Vf., die Osazonreaktion zum Nachweis der Glucose so auszuführen, daſs die betreffende Probe in ein sd. Wasserbad eingestellt und mit diesem zusammen erkalten gelassen wird. (Pharm. Ztg. **45**. 288—89. 14/4. Berlin.) Ruff.

Max Muspratt, *Bestimmung von Propion- u. Buttersäure in Essigsäure.* Nach einer einleitenden Kritik der in Allen's „Commercial Organic Analysis" enthaltenen Bestimmungsmethoden beschreibt Vf. ein Verf., das im wesentlichen auf die verschiedene Löslichkeit der Natriumsalze obiger SS. in A. gegründet ist. Es löst sich das Natriumsalz der Essigsäure zu 1,8 g in 100 ccm absolutem A., dasjenige der Propionsäure zu 2,9 g, der Buttersäure (norm.) zu 4,0 g und der Isobuttersäure zu 17,8 g. — Die S. wird bis auf etwa 5% ihres Gehalts neutralisiert u. dann destilliert. Ein Teil des Destillats wird mit Normalnatriumcarbonat sorgfältig neutralisiert, völlig eingetrocknet und gewogen. Aus dem Gewicht des Salzes und der Acidität des Destillats berechnet man die Resultate auf Essigsäure u. Propionsäure, setzt dem Salz dann hinreichend A. zu, um das Butyrat (gewöhnlich nur als Isobutyrat zugegen) zu lösen, filtriert ab, dampft den A. ein, bestimmt den Salzrückstand, glüht ihn u. titriert das gebildete Natriumcarbonat mit normaler Salzsäure. Das hieraus sich berechnende Butyrat muſs mit dem erst berechneten übereinstimmen — anderenfalls ist auch Propionsäure zugegen. Ist letzteres der Fall, so führt man das Säuregemisch durch 2—3-maliges Einkochen mit Bleiglätte in die basischen Bleisalze über und behandelt letztere mit k. W., wodurch das Propionat und etwas Acetat gelöst werden; man filtriert die Lsg. ab, kocht sie auf und bewirkt auf diese Weise eine plötzlich eintretende, nahezu vollständige krystallinische Fällung des Propionats. (J. Chem. Soc. Ind. **19**. 204—6. 31/3. [28/2.] Liverpool.) Ruff.

N. Schoorl, *Über die Isolierung und Trennung der wichtigsten organischen Säuren.* (Z. f. angew. Ch. **1900**. 367—70; C. **1900**. I. 736.) Woy.

J. Swoboda, *Zur maſsanalytischen Bestimmung der freien Fettsäuren.* Bei Anwendung wss. Lauge, die ihrer Haltbarkeit wegen den Vorzug vor alkoh. Lauge verdient, scheidet sich das Fett leicht aus der alkoh. Lsg. aus. Bei Verwendung von A. und Ä. zur Lsg. bilden sich durch Zugabe der wss. Lauge zwei Schichten, welche ein kräftiges Schütteln nötig machen. Vf. begegnet diesen Übelständen durch Verwendung einer Mischung von 1 Tl. absol. A. mit 2 Tln. Amylalkohol als Lösungsmittel. (Chem.-Ztg. **24**. 285. 4/4.) Woy.

Arthur Marshall, *Die Jodzahl von Ölen.* Wijs erklärt die Wirkung seines Reagenzes in der Art, daſs das Jodmonochlorid durch W. in unterjodige S. u. Salzsäure zerlegt werde, welch' erstere sich dann der ungesättigten Verb. anlagere. Vf. zeigt, daſs eine Lsg. von Jodmonochlorid in Kohlenstofftetrachlorid unter völligem Ausschluſs von W. dieselben Zahlen giebt, wie Wijs Reagens, und daſs also die „*Jodabsorption*" in einer einfachen direkten Anlagerung von Jodmonochlorid an die doppelte Bindung besteht, wobei Substitution nicht eintritt, welche eine Abscheidung von Jod unter den genannten Bedingungen herbeiführen müſste.

Ein Ersatz des Jodmonochlorids durch Brom oder Bromjod führt zu niedrigeren Werten und bietet keinen Vorteil. (J. Chem. Soc. Ind. **19**. 213—15. 31/3. [5/3.] London.) Ruff.

Rusell W. Moore, *Freie Fettsäure in Olivenöl.* Vf. titriert die in 7,05 g Öl enthaltene S. mit $^1/_4$ n. Alkali unter Umschütteln. Die Zahl der verbrauchten ccm Alkali giebt dann direkt die Prozente Fettsäure berechnet auf Ölsäure. (J. Chem. Soc. Ind. **19**. 223. 31/3. [23/2.] New-York.) RUFF.

D. Scherbatscheff, *Über die Dauer der Ausscheidung des Arsens in gerichtlich-chemischer Beziehung.* Das As wurde nach dem Verf. von IGETSKY und NIKITIN (Z. f. allgem. Hyg. u. gerichtl. Med. **1896**. 1. Juli [russisch]) nachgewiesen. 20—30 g von der Subst. werden im Kjeldahlkolben mit mindestens 20—30 ccm reiner konz. H_2SO_4 und etwas CuO erhitzt, dann mit W. verd. und zur Verjagung von SO_2 gekocht, eventuell unter Zusatz von $KMnO_4$. Die Lsg. wird im MARSH'schen App. auf As untersucht. Ein Verflüchtigen von As beim Zerstören der org. Subst. kann stattfinden, wenn diese viel Chloride enthält; dies läfst sich durch Zusatz von HNO_3 oder durch Befeuchten der zu untersuchenden Subst. mit Ammoniumsulfid und dann mit H_2SO_4 und HNO_3 verhindern.

Die Frage nach der Dauer der As-Ausscheidung wurde an Hunden und Kaninchen studiert. Die gleiche Menge As wurde bei verschiedenen Tieren nicht gleich schnell ausgeschieden. Die gleichen Dosen wurden bei Kaninchen schneller als bei Hunden ausgeschieden, doch kann man hierbei die Dauer der Ausscheidung nicht als entgegengesetzt proportional der Gröfse des Tieres betrachten. So wurde eine Dose von 0,02 g Arsen bei einem Kaninchen in 120 Tagen gänzlich, bei einem Hunde aber noch nicht in 160 Tagen beseitigt. — Die Ausscheidungsdauer des Giftes hängt von der Gesamtmenge des eingenommenen Giftes ab, ist aber derselben nicht proportional. Es ist jedoch nicht gestattet, aus dem Verhalten des Arsens bezüglich seiner Ausscheidung bei Tieren einer Gattung auf die Ausscheidungsdauer desselben bei Tieren anderer Gattungen, besonders aber nicht auf diejenige beim Menschen zu schliefsen. — Unterss., die Vf. beim Menschen nach andauerndem innerlichen therapeutischen Gebrauch anstellte, zeigten die Ggw. des As im Harn spätestens nach 70 Tagen nicht mehr an. (Viertelj.-Schr. gerichtl. Med. u. öff. Sanitätsw. [3] **19**. 232—62. April. Moskau. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

E. Langguth, *Das elektromagnetische Aufbereitungsprinzip.* Es wird die Theorie der elektromagnetischen Aufbereitung kurz gegeben, u. es wird darauf hingewiesen, dafs auch bei unverändertem magnetischen Felde verschieden stark magnetische Stoffe getrennt werden können. Stark magnetische Stoffe werden auch bei rascher Durchführung zwischen den Polen angezogen, schwächer magnetische nur dann, wenn die Bewegung der Magnetisierbarkeit des Materials und der Feldstärke entspricht. Bedingungen für die beste elektromagnetische Scheidung sind: Erzeugung magnetischer Ströme geringster Spannung und gröfster Dichte, Durchführung des zu magnetisierenden Scheidegutes durch das Magnetfeld in gleichmäfsiger geringster Entfernung vom Scheidepol, regulierbare Aufsenbewegung an das zu scheidende Gut, Scheidung in homogenen Magnetfeldern. (Z. f. Elektrochemie **6**. 500—6. 5/4.) BODLÄNDER.

Eduard Loew, *Zur Theorie des Schwefelsäurebildungsprozesses.* Vf. fafst seine Ausführungen dahin zusammen: 1. Die chemische Rk. der Kammergase verläuft nach dem Gesetze von GULDBERG-WAAGE. Jeder Kammerteil arbeitet entsprechend der Konzentration der reagierenden Moleküle. 2. Die Mischung der Gase in einer Kammer ist eine intensive und die Zus. der zweiten Kammerhälfte darum eine fast einheitliche. 3. Die Gehalte an O und SO_2 stehen stets in gewisser Beziehung, und mag das günstigste Verhältnis der beiden je nach den Gröfsenverhältnissen der Kammern eines Systems innerhalb gewisser Grenzen schwanken. 4. Durch Mehrzufuhr

von N_2O_3 und Schaffung von Bedingungen, die gestatten, eine gröfsere Wasserdampfmenge in der Kammer vorrätig zu halten, ist es möglich, die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes einer Kammer zu steigern. 5. Das Temperaturgefälle zweier Kammern steht in innigem Zusammenhange zur Verteilung der Rk. $SO_2 + O = SO_3$ auf diese beiden Kammern. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 338—43. 3/4.) Woy.

A. Tixier, *Einwirkung von Calciumchlorid auf die Silikate.* Erhitzt man ein *Silikat* mit *Calciumchlorid* zur Rotglut, so entwickelt sich Chlor oder Salzsäure, je nachdem Luft oder Wasserdampf darüber geleitet werden; etwa vorhandene Alkalien werden dabei in Chloride übergeführt, die sich durch Extraktion mit W. gewinnen lassen. Vf. studiert die Natur dieser Rkk. an komplizierteren Silikaten mit besonderer Berücksichtigung der maximalen Chlor- und Alkaliausbeute. Dabei ergab sich: die Chlorausbeute ist umso gröfser, je reicher das Silikat an Kieselsäure ist, und erreicht ihr Maximum bei dem Verhältnis $CaCl_2 : 4SiO_2$ (nahezu). Die nach diesem Verf. erzielbare Alkaliausbeute wird von keiner der bislang im Gebrauch befindlichen Methoden erreicht; das Verhältnis Silikat-Chlorcalcium ist je nach der Zus. des ersteren verschieden, doch reicht ein geringer Überschufs von Chlorcalcium hin zur vollständigen Aufschliefsung des Silikats, das sich nach der Extraktion der Alkalien mit Vorteil auf Thonerde und Kieselsäure verarbeiten läfst. (Mon. scient. **14**. I. 218 bis 221. April.) Ruff.

Karl Zulkowski, *Über die Konstitution des Glases u. verwandter Erzeugnisse.* (Forts. von Chem. Ind. **22**. 280; C. **99**. II. 324.) Verhalten der Borsäure. Die Formeln für Borsäure und ihre Anhydride finden sich auch in neueren Lehrbüchern nicht richtig angegeben; sie bilden nach Vf. folgende Reihe:

$B(OH)_3$	$B(OH)<^{O}_{O}>B(OH)$	$B(OH)<^{O}_{O}>B{-}O{-}B<^{O}_{O}>B(OH)$	B_2O_3
Borsäure	Metaborsäure (I. Anhydrid)	Pyroborsäure (II. Anhydrid)	Bortrioxyd (III. Anhydrid).

Borax ist die Natriumverb. der Pyroborsäure. Wie die Kieselsäure, bildet auch die Borsäure höhere Polyborsäuren der allgemeinen Formel $B_{2n}O_{3n-1}(OH)_2$ oder $n B_2O_3 + H_2O$; Tri- oder Pentaborate sind demnach undenkbar. In der Glasindustrie wird neuerdings Borsäure mit grofsem Vorteil zur Herstellung von Gläsern mit sehr geringem Sättigungsgrade benutzt, die wegen ihres kleinen Alkaligehaltes sehr widerstandsfähig sind. Beim Schmelzen mit Alkalicarbonaten verhält sich die Borsäure wie Kieselsäure, d. h. mit überschüssigem Alkalicarbonat sucht sie ein Metaborat zu bilden, entsprechend der Gleichung:

$$B_2O_3 + n K_2CO_3 = KO{\cdot}B<^{O}_{O}>B{\cdot}OK + (n-1) K_2CO_3.$$

In Borsäuregläsern sind daher nur Verbb. von Polymetaborsäuren, in borsäurehaltigen Silikatgläsern wahrscheinlich, angesichts der grofsen Ähnlichkeit zwischen Borsäure und Thonerde, Verbb. von Borkieselsäuren anzunehmen. Beim Niederschmelzen von $4SiO_2{\cdot}2B_2O_3$ mit 1 Mol. $CaCO_3$ u. 1 Mol. Na_2CO_3 resultiert offenbar eine homogene Glasm. der Konstitution $Ca(O{\cdot}SiO{\cdot}O{\cdot}B_2O_2{\cdot}O{\cdot}SiO{\cdot}ONa)_2$, die mit der des Normalglases harmoniert. (In dieser Formel ist die Stellung des Borsäurerestes natürlich ganz unbestimmt.) Allerdings kann der Schmelzprozefs der obigen Materialmengen auch entsprechend der Gleichung:

$$12SiO_2 + 6B_2O_3 + 3CaCO_3 + 3Na_2CO_3 =$$
$$2(6SiO_2{\cdot}CaO{\cdot}Na_2O) + (6B_2O_3{\cdot}CaO{\cdot}Na_2O) + 6CO_2$$

unter B. eines Doppelborats neben der eines Doppelsilikats verlaufen, doch müfste

man unter diesen Verhältnissen darauf Rücksicht nehmen, dafs keine Nebensilikate und -borate entstehen. Beim Niederschmelzen von Borsäure mit alkalischen Erden entsteht unter besonderen Bedingungen ein Hydraulit, d. h. ein Körper, dessen Pulver, mit W. angerührt, steinartig erhärtet, und sollen hierüber bald nähere Mitteilungen folgen.

Verhalten der Zinnsäure. In der Glastechnik wird das Zinndioxyd als Zusatz zum Silikatglase benutzt, um ihm die Durchsichtigkeit zu nehmen. Die Orthozinnsäure, $Sn(OH)_4$, bildet mehrere Anhydride, von denen die bekannteren die Metazinnsäure, $SnO(OH)_2$, u. das Zinndioxyd, SnO_2, sind. Letzteres liefert beim Schmelzen mit Pottasche entsprechend der Gleichung:

$$2SnO_2 + K_2CO_3 = KO \cdot SnO \cdot O{-}SnO \cdot OK + CO_2$$

Polymetastannate. Auf der B. dieser sehr strengflüssigen, in der Glasschmelze unl. Polystannate beruht jedenfalls die grofse trübende Wirkung des SnO_2, und bestehen wohl auch die trübenden Teilchen des Emailglases aus Polystannaten der alkalischen Schmelzmaterialien. Beim Schmelzen mit Soda unter sonst gleichen Verhältnissen entstand dagegen gewöhnliches Natriummetastannat (Präpariersalz), $SnO(ONa)_2$, doch scheint auf die B. des einfachen oder sauren Stannats weniger die Art des Alkalis, als der F. entscheidend zu sein.

Verhalten der Phosphorsäure. Die Phosphorsäure bildet folgende Anhydride:

$PO(OH)_3$	$PO(OH)_2{-}O{-}O(OH)_2 \cdot PO$	$PO(OH)\langle{}^{O}_{O}\rangle(OH)PO$	P_2O_5
Orthophosphorsäure	Pyrophosphorsäure (I. Anhydrid)	Metaphosphorsäure (II. Anhydrid)	Phosphorpentoxyd (III. Anhydrid).

Im Gegensatz zu den Anhydriden der anderen glasbildenden SS. geht das Kalkmetaphosphat beim Schmelzen mit Pottasche in ein Orthophosphat über. Die Konstitution der reinen Phosphatgläser dürfte der der Silikatgläser entsprechen, die Zus. der entstehenden Polymetaphosphorsäuren wird daher durch die Formeln $P_{2n}O_{5n-1} \cdot (OH)_2$ oder $nP_2O_5 + H_2O$ wiederzugeben sein. — Durch allmähliches Erhitzen und nachheriges Schmelzen von gut krystallisiertem Monocalciumorthophosphat im Porzellantiegel bei Orangeglühhitze bereitete Vf. das Kalkmetaphosphat $CaO \cdot P_2O_5$. Beim Anrühren dieses Kalkphosphatglases im gepulverten Zustande in einer Schale mit W. zu einem Brei entsteht allmählich eine honigartige, klebrige Fl., welche ohne Rifsbildung zu einer ziemlich festen, glasartigen M. eintrocknet. In W. gelegt, quillt diese glasige M. deutlich auf, danach scheint die honigdicke Lsg. dieses Körpers keine wahre Lsg., sondern ein Hydrogel desselben darzustellen. In gleicher Weise, wie das Kalkphosphat, gewann Vf. auch das Natriummetaphosphat, $Na_2O \cdot P_2O_5$, das, im gepulverten Zustande mit W. zu einem Brei angerührt, unter Erhitzung, die beim Kalkmetaphosphat nicht beobachtet wurde, eine honiggelbe Fl. liefert.

Franz Cedivoda hat aus diesen beiden einfachen Phosphatgläsern durch Zusammenschmelzen derselben zunächst das Doppelmetaphosphat $2P_2O_5 \cdot CaO \cdot Na_2O$ u. durch Zusatz von Metaphosphorsäure zwei andere Phosphatgläser der Zus. $4P_2O_5 \cdot CaO \cdot Na_2O$ und $6P_2O_5 \cdot CaO \cdot Na_2O$ dargestellt. Die Schmelzbarkeit nimmt mit dem Gehalt an Phosphorsäure zu.

Die in der Glastechnik zur Herstellung von Opal- oder Milchglas verwandte Knochenasche ist nicht nur als phosphorsäurehaltiges, sondern auch als kalkliefernde Schmelzmaterial zu betrachten. Vf. berechnet alsdann, in welchem Verhältnis Sand, kohlensaurer Kalk, Soda und Tricalciumphosphat zusammengeschm. werden müssen, um Gläser nach der Musterformel $6(SiO_2 \cdot P_2O_5) \cdot CaO \cdot Na_2O$ zu liefern, doch soll ein auf Grund dieser Berechnungen hergestelltes Mischglas nach Oskar Inwald (siehe dessen Inaug.-Diss. S. 14) nicht die gewünschten Eigenschaften eines Milchglases besitzen.

Arsensäure spielt in der Glastechnik kaum eine Rolle, **Antimonsäure** wurde von SCHWARZ vielfach in getrübten venetianischen Mosaikgläsern gefunden, doch sind die in der Schmelzhitze entstehenden Verbb. der Antimonsäure mit Alkalien und alkal. Erden bisher noch nicht näher untersucht worden.

Über den Läuterungsprozeſs der Glasschmelze. Während man früher die Läuterung als einen rein physikalischen Prozeſs auffaſste, muſs man nach den neueren Unterss. dabei auch gleichzeitige chemische Prozesse annehmen. Denn wenn ein wahres Glas der Formel $6SiO_2 \cdot M^{II}O \cdot M^{I}_2O$, resp. $2P_2O_5 \cdot M^{II}O \cdot M^{I}_2O$ aus zwei Komponenten entsprechend den Gleichungen:

$$Si_2O_5<^{ONa}_{ONa} + Ca<^{O}_{O}>Si_2O_5 = Si_2O_5<^{ONa \cdot NaO}_{O \cdot Ca \cdot O}>Si_2O_5$$

$$P_2O_4<^{ONa}_{ONa} + Ca<^{O}_{O}>P_2O_4 = P_2O_4<^{ONa \cdot NaO}_{O \cdot Ca \cdot O}>P_2O_4$$

entstehen soll, muſs ein gegenseitiger Austausch, eine Wanderung zweier Atome von Molekül zu Molekül, wahrscheinlich unter Wärmeverbrauch, stattfinden. Daraus ergiebt sich, daſs die Glasbildung der Hauptsache nach in zwei Phasen vor sich geht. Im Anfang bildet sich schon infolge ungleichmäſsiger Mischung zumeist ein Gemenge einfacher Silikate, die erst in der Läuterungsperiode bei hoher Temperatur zu einer Doppelverb. zusammentreten. (Chem. Ind. **23**. 108—14. 15/3. Chem.-techn. Lab. k. k. deutsche techn. Hochschule. Prag.) ROTH.

Chr. Dralle, *Über die Zusammensetzung unserer Flaschengläser.* Vf. teilt 22 neue Analysen von Flaschengläsern heutiger Groſsbetriebe mit und bespricht deren Zus. im Hinblick auf die Resultate der Arbeiten von ZULKOWSKI (Chem. Ind. **22**. 280; C. **99**. II. 324 und vorst. Ref.). Er weist darauf hin, daſs bei Herstellung der Gläser unter Verwendung von Sulfat und Kohle Fe und Mn sicher als Oxydule vorhanden sind und als Basen in Rechnung gestellt werden müssen, bei Anwendung von Soda aber als Oxyde vorhanden sein werden und dann den SS. zuzurechnen sind. Für die Berechnung des Sättigungsgrades nach ZULKOWSKI ist es aber erheblich, ob beide Metalle als Oxydule oder Oxyde angeführt werden, wie Vf. an einigen Gläsern zeigt, welche in letzterem Falle als Trimetasilikate, in ersterem aber als Bimetasilikate aufzufassen sein würden. Fluor wird als S. in Rechnung gestellt. Vf. selbst hat aber Fluor noch nicht in Gläsern aufgefunden, auch nicht in solchen, welche unter Zusatz von Fluſsspat oder Kryolith verschmolzen worden sind.

Entgegen der Ansicht von TSCHEUSCHNER (Glasindustrie-Kalender **1899**. 22) und in Übereinstimmung mit SEGER spricht sich Vf. für Verwendung thonerdereicher Urgesteine aus. Die Thonerde verhält sich wie eine S., und mit ihrem Anwachsen nähert sich die Zus. des Glases dem eines Trimetasilikates, dem Normalglase von ZULKOWSKI. Die Glassätze sind bei gleicher Menge an SiO_2 und Fluſsmitteln leichter schmelzbar, so daſs man bis 0,125 Mol. Al_2O_3 auf 1 Mol. SiO_2 gehen kann. Selbst ein Glas mit dem Verhältnis 0,145 : 1 war in der Verarbeitung und Schmelze noch recht günstig.

Die aufgeführten Gläser weisen nur teilweise den Sättigungsgrad 0,333 oder angenähert auf, sie gehen bis 0,5 und noch darüber, haben sich aber gleichwohl als gute und widerstandsfähige Gläser erwiesen. Die Forderung von ZULKOWSKI, daſs ein brauchbares Glas ganz oder sehr angenähert ein Trimetasilikat sein müsse, wird hier also nicht bestätigt. Welche Rolle hierbei die Ggw. von Ca und namentlich von Mg spielt, bedarf noch der Erklärung und experimenteller Erforschung. (Chem.-Ztg. **24**. 323—28. 14/4.) WOY.

Wilton P. Rix, *Bleifritten u. bleifreie Glasuren und deren relative Nützlichkeit in der Keramik.* Vf. unterwirft die bisher gemachten Verss., die den Arbeiten schäd-

lichen löslichen *Bleifritten* durch unl. oder bleifreie Fritten zu ersetzen, einer Kritik, aus der hervorgeht, daſs es bislang nicht gelang, einen solchen Ersatz in einer nach allen Seiten hin die Keramik befriedigenden Weise zu schaffen. — Die von THORPE vorgeschlagene Blei-Bor-Kieselsäurefritte enthält zu wenig Bor u. zu viel Kieselsäure, um hinreichend leicht schmelzbare u. flüssige Glasuren zu geben, während ein Zusatz von Borsäure oder Alkalien sie in eine bleilösliche Fritte verwandeln würde. Das Bisilikat von VILLEROY u. BOCH greift den Frittofen stark an, und den Bleigehalt der bisher üblichen Glasuren zu vermindern, ist bei Majolika, Jet und Rockingham wegen der zu verwendenden niederen Temperatur unmöglich. Eine der in obigem Sinne brauchbarsten Glasuren geben die Fritten der Rohrstrandwerke, Kopenhagen, welche wie folgt zusammengesetzt sind:

Fritte A:			Fritte B:			Mischung:	
Bleioxyd	39	gefrittet	Borax .	150	gefrittet	Fritte A	205
Quarz .	21		Quarz .	75		Fritte B	260
Feldspat	10		Chines. Thon .	50		Quarz	81
Albit . .	10		Kreide .	50		Chines. Thon . . .	34
						Kreide	20

(J. Soc. Chem. Ind. **19**. 124—27. 28/2. [31/1.] Nottingham.) RUFF.

G. Giorgis und **U. Alvisi**, *Natürliche und künstliche Puzzolane.* (Fortsetzung von Gaz. chim. ital. **29**. I. 185; C. **99**. II. 490.) Vff. behandeln ausführlich die durch natürliche Einflüsse oder auf künstlichem Wege hervorgebrachten Verfälschungen der *Puzzolane* durch Thon, Sand etc. u. die verschiedenen Methoden zur Erkennung dieser Verfälchungen, resp. zur Feststellung des technischen Wertes natürlicher Puzzolane. Als geeignetes Reaktiv für derartige Unterss. hat sich neben Kalk CO_2 erwiesen, doch ist eine endgültige Lsg. dieses Problems auf chemischem Wege nach Ansicht der Vff. nur nach eingehendem petrographischen Studium der Puzzolane zu erwarten. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 96—125. 1/3. [18/10. 1899.].) ROTH.

F. Stolle, *Untersuchungen über die Löslichkeit einiger Calcium-, Eisen- und Kupfersalze in Zuckerlösungen.* Über die Löslichkeitsverhältnisse der genannten Salze existieren bisher nur sehr mangelhafte und einseitige Angaben. Vf. bespricht zunächst die einschlägige Litteratur. Seine eigenen Löslichkeitsunterss. erstreckten sich auf Calciumsulfat, Calciumsulfid, Eisenhydroxyd, Eisenoxyd, Eisenoxyduloxyd und Eisensulfid. Es wurde gefunden, daſs Zuckerlsgg. die Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes in der Regel bedeutend herabdrücken, u. zwar nimmt die Löslichkeit mit steigender Konzentration und Temperatur ab. Die Löslichkeit oder vielmehr die Zers. des Calciumsulfids begünstigen Zuckerlsgg. mit der Zunahme der Konzentration und Temperatur. Die Oxyde, Hydroxyde, Oxyduloxyde des Eisens sind in Zuckerlsgg. nur swl.; von den Eisenverbb. ist das Eisensulfid bei weitem am leichtesten l. Das Eisenoxyd bildet mit Zuckerlsgg. ein Saccharat. Kupfersulfid zeichnet sich durch eine leichte Löslichkeit in Zuckerlsgg. aus. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 321—41.) HAEFCKE.

Iwan Schukow, *Über den Einfluſs der Temperatur auf die Löslichkeit des Zuckers in Lösungen von Nichtzucker.* Die Resultate seiner Unterss. stellt Vf. in folgenden Sätzen zusammen:

1. Mit der Erhöhung der Temperatur üben sämtliche untersuchten Salze auf die Löslichkeit des Zuckers im W. einen stärkeren Einfluſs aus. Die melassebildende Fähigkeit dieser Salze wächst mit der Temperatur.

2. Mit dem Wachsen der Temperatur wächst die Fähigkeit des Nichtzuckers der Melasse, die Löslichkeit des Zuckers im W. zu steigern.

3. Bei KCl, NaCl, KBr wächst die Steigerungsfähigkeit der Löslichkeit des Zuckers im W. mit der Anhäufung des Salzes in der Lsg., u. zwar desto mehr, je gröſser die Anhäufung der Salze ist.

4. $CaCl_2$ folgt ebenfalls dieser Regel, nur fängt bei demselben die Löslichkeit des Zuckers bei einem etwas gröſseren Salzgehalt der Lsg., als bei den anderen Salzen zu wachsen an. KNO_3 gehorcht derselben ebenfalls bei 70° C., bei 50° C. jedoch wächst seine auflösende Fähigkeit nur bis zu einer gewissen Grenze des Salzgehaltes; bei 30° C. wirkt KNO_3 in allen geprüften Konzentrationen aussalzend.

5. Die Fähigkeit des Nichtzuckers der Melasse, die Löslichkeit des Zuckers im W. zu steigern, wächst mit der Anhäufung des Nichtzuckers in der Lsg., und zwar mit der Menge des Nichtzuckers in steigendem Maſse. Die Änderung der Menge des organischen Nichtzuckers bei einer u. derselben Menge gleich zusammengesetzter Asche scheint die Löslichkeit des Zuckers wenig zu beeinflussen.

6. K_2SO_4 u. Na_2SO_4 beeinflussen auch bei 70° C. die Löslichkeit des Zuckers sehr wenig. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 291—321.) HAEFCKE.

Arthur L. Stern, *Die Beziehung zwischen dem Volum von Zuckerlösungen vor und nach der Gärung.* Bei der Gärung von Maltoselsgg. tritt eine etwas gröſsere Kontraktion des Volums ein als bei Rohrzuckerlsgg.; der Wert ist aber in beiden Fällen sehr klein (in max. 0,4 %). (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 127—28. 28/2. [31/1.] Nottingham.) RUFF.

Alois Velich, *Über die Wirkung der Hopfenbittersäure und des im Bier vorhandenen Hopfenbitterstoffes.* Beim Hopfenpflücken vorgekommene Erkrankungen hat man auf die giftigen Eigenschaften des Hopfenmehles zurückgeführt. Daſs im Hopfen giftige Substanzen vorhanden sind oder doch sein können, geht aus der Arbeit DRESER's (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **23**. 129; Centr.-Bl. f. med. Wiss. **26**. 37; C. **88**. 225) hervor, die Vf. hier ausführlich referiert. Nach diesen Unterss. verneint Vf. die schädliche Einw. der Hopfenbittersäure beim Genusse des Bieres auf den menschlichen Organismus. Dazu kommt, daſs diese S. bei der Gärung oxydiert wird. (Wchschr. Brauerei **17**. 175—76. 30/3.) PROSKAUER.

Enrico Comboni, *Die Anwendung der Glucose des Stärkemehls in den Jahren schlechter Weinernte.* Nach den Erfahrungen und Verss. des Vf.'s ist die Verwendung von Glucose zur Verbesserung von Wein der von Saccharose durchaus vorzuziehen und anscheinend ohne jedes Bedenken vom sanitären Standpunkt. (Staz. sperim. agrar. ital. **33**. 56—71. 20/3. [10/1.] Asti.) ROTH.

George D. Davis, *Die Gewinnung von Glycerin aus Seifenmutterlaugen.* Vf. giebt einen geschichtlichen Überblick über die Fabrikation des *Glycerins* und einen ziemlich vollständigen Litteraturnachweis hierüber und über die an dessen Reinheit zu stellenden Anforderungen; er behandelt dann auf Grund reicher eigener Erfahrung die gegenwärtige Art der Glyceringewinnung und -reinigung aus Seifenmutterlaugen mit besonderer Berücksichtigung der Ursachen, welche die gebräuchlichen Verunreinigungen herbeiführen. — Zur Aufarbeitung der Rückstände und der besonders unreinen Fraktionen aus der Dest. des Rohglycerins empfiehlt Vf. die Verwendung basischer Bleisalze; bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 112—18. 28/2. [2/2.] Manchester.) RUFF.

G. Paris, *Über den Likör „Centerbe“.* Zur Bereitung dieses berühmten Likörs werden die verschiedensten Kräuter — daher auch sein Name „Centerbe“ = 100 Kräuter — und Essenzen wie Thymian, Rosmarin, Anis, Wermut, Minze, Angelika, Honigklee etc. benutzt. Im Handel unterscheidet man einen süſsen,

schwächer alkoh. „Centerbe dolce“ oder „potabile“ von dem „Centerbe simplice“. Die natürlichen Centerbeliköre (Proben A und B) sind von dem darin enthaltenen Chlorophyll grün, die aus A. und verschiedenen Würzen bereiteten Liköre (Proben C und D) sind künstlich gefärbt. Zur Erkennung der Centerbenarten wird daher die Identifizierung des Farbstoffes, des Extrakts und der Asche dienen. Die folgenden Tabellen enthalten die vom Vf. gefundenen Analysenzahlen:

I. Zusammensetzung der „Centerbe simplice“.

	Reaktion	D^{15}.	Alkohol in Volumprozenten	Säure in Gewichtsprozenten	Trockenextrakt. Prozente	Asche. Prozente	Ester. Prozente
Probe A . . .	schwach sauer	0,8789	78,50	0,009	1,02	0,022	0,1603
Probe B (frisch) .	„	0,8345	91,20	0,007	0,028	0,004	0,0326
Probe B (alt) . .	„	0,8518	87,20	0,005	0,072	0,012	0,0488
Probe C . . .	„	0,8681	77,75	0,009	0,03	0,008	0,018
Probe D . . .	„	0,8602	81,70	0,006	0,032	0,010	0,0498

	Ätherische Öle. Prozente	Fuselöl. Prozente Kubikzentim.	Aldehyde Furfurol	Fluoreszenz	Beobachtungen mit dem Spektroskop
Probe A . . .	0,02	0,277	Spuren	Blutroter Lichtkegel	Zeigt Absorptionslinie im Rot und im Blau
Probe B (frisch).	0,012	0,242	„	Fast farbloser Lichtkegel	dito
Probe B (alt). .	0,012	0,300	„	Blutroter Lichtkegel	„
Probe C . . .	0,02	0,258	„	Farblos	Nichts
Probe D . . .	—	0,300	„	„	„

II. Zusammensetzung der „Centerbe dolce“.

Probe	Farbe	D^{15}.	Alkohol. Volumprozente	Trockenextrakt. Gewichtsprozente	Asche. Prozente	Glucose. Prozente	Saccharose. Prozente	Fluoreszenz	Beobachtungen mit dem Spektroskop
A.	grün (Chlorophyll)	1,0733	45,43	40,80	0,05	16,62	20,93	Fast farbloser Lichtkegel	—
B.	weifs	1,1140	31,70	41,84	0,01	—	40,35	—	—
C.	„	1,0663	37,27	30,86	0,16	—	30,62	—	—
D.	„	1,0209	41,92	20,12	0,002	—	20,06	—	—

Vf. beschreibt eingehend die von ihm benutzten Untersuchungsmethoden; zur Erkennung der Färbesubstanz wurde neben der spektroskopischen Unters. der gefärbten Fl. die Fluoreszenz derselben geprüft, d. h. ob der Sonnenlichtkegel aus einer bikonvexen Linse in die Fl. geworfen mehr oder weniger intensiv rot, resp. farblos erschien. Zum Schlufs empfiehlt Vf., um den Absatz dieser Liköre zu

heben, auf die Wahl der Flaschen, Korke, Etiketten etc. mehr Sorgfalt als bisher zu legen. (Staz. sperim. agrar. ital. **33**. 76—85. 20/3.) Roth.

G. Bornemann, *Die Entwickelung der Fettindustrie im neunzehnten Jahrhundert.* (Schluſs von S. 789.) Das letzte Kapitel der Arbeit behandelt ausführlich die Kerzenfabrikation sowie die technische Gewinnung von Glycerin. (Chem. Rev. Fett u. Harz.-Ind. **7**. 65—68. April. [Januar.] Chemnitz. Technische Staatslehranstalten.) Roth.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei.* Die Chem. Fabrik vorm. Sandoz bringt unter dem Sammelnamen *Chloramine* verschiedene Baumwollfarbstoffe, auch für Halbwolle u. Halbseide geeignet: *Chloramingrün B*, *Chloraminblau 3 G* und *HW*, und *Chloraminschwarz N.* Gleichfalls für Baumwolle bestimmt ist *Thionalbraun B.* Dasselbe ist gleichzeitig eine vorzügliche Beize für basische Farbstoffe. Bayer & Co: *Wollblau N und R extra*, *Marineblau Viktoria*, *Framblau G* sollen für sich oder gemischt mit anderen Farbstoffen in der Wollfärberei verwendet werden. Letzteres wird widerstandsfähiger durch Nachchromieren. *Diamantbraun 3 R* färbt Wolle direkt in saurem Bade, *Anthracensäurebraun R* wird nachchromiert. *Naphtalinschwarz 4 B* wird wegen seines guten Durchfärbungsvermögen für Stück- und Hutfärberei empfohlen, ebenso *Phenylaminschwarz T und 4 B.* Für Baumwolle sind bestimmt: *Chloramingelb GG*, *Chloraminviolett R* u. die säureechten *Tronarot GG*, *3 B u. 7 B*, u. *Tronaviolett B.* Neue Marken bekannter Reihen sind: *Katigenbraungelb GG* u. *Plutoschwarz BS.* — Meister Lucius & Brüning: *Tartraxin O*, *Chinolingelb O*, *Flavazin S*, letzteres vorzüglich egalisierend. Ein neues Chromotropblau ist die Marke *Chromotrop F 4 B. Kupferschwarz S* u. *Kupferblau B* erfordern eine Nachbehandlung mit Kupfervitriol. *Dianildunkelblau R* für Baumwolle läſst sich auf der Faser diazotieren und weiter entwickeln. — Manufacture Lyonnaise: *Brillantwalkgrün B* ist ein hohen Echtheitsansprüchen genügender Wollfarbstoff für Chrombeize. *Cyanolgrün B* egalisiert gut. *Diaminschwarz 6 B u. 3 B* sind Baumwollfarbstoffe, welche durch Nachbehandeln mit Dichromat oder mit $CuSO_4$ befestigt werden. Neue Oxydiaminmarken sind *Oxydiaminschwarz EVN*, und *Oxydiaminrot S.* Für Papierfärberei werden auch empfohlen: *Diaminrosa* und *Diaminblau*, für Lacke das *Lackgrün BW* u. *Lackblau CB.* (Mon. scient. [4] **14**. I. 135—40. März.) Muhlert.

Lumière frères und **Seyewetz**, *Über die Anwendung von Oxydsalzen zum Abschwächen des photographischen Bildes.* Man schwächt die Negative ab, indem man das metallische Silber zum Teil in eine Verb. überführt und diese auflöst. Wenn man Kupferchlorid anwendet, um das Silber in Chlorid überzuführen, muſs man dieses mit Thiosulfat auswaschen. Da das Kupferchlorid sich mit dem Thiosulfat umsetzt, kann man nicht beide Substanzen in derselben Lsg. verwenden und ist gezwungen, zwei Lsgg. nach einander zu benutzen. Erst beim Fixieren mit Thiosulfat erkennt man, ob man mit Kupferchlorid zu viel oder zu wenig Silber angegriffen hat. Besser ist die Verwendung der Farmer'schen Fl., welche als Oxydationsmittel Kaliumferricyanid und als Fixiermittel Thiosulfat in gemeinsamer Lsg. enthält. Diese Lsg. hat aber den Nachteil, daſs sie sich nicht lange hält, weil das Ferricyanid allmählich oxydierend auf das Thiosulfat einwirkt, und daſs häufig Ungleichmäſsigkeiten der Wirkung und Streifenbildung eintreten. Die Vff. prüften die Verwendbarkeit solcher Salze, die oxydierend wirken und eine solche S. enthalten, die mit dem Silber ein l. Salz giebt. *Ferrisulfat* erwies sich nicht geeignet, weil es basisches Salz in der Platte absetzt und dem Silber einen gräulichen Ton erteilt. *Manganisalze* der Citronen-, Wein- oder Milchsäure sind zersetzlich und färben die Schicht. Salze des *Titanhyperoxyds* greifen die Gelatineschicht an und verwischen

die Einzelheiten des Bildes. Mercurinitrat schwächt gut ab, färbt aber das Silber gelb. Ungeeignet sind ferner Chromisalze, Chromate, Arsenate, Vanadate, Wolframate. Gut geeignet sind dagegen *Cerisalze*, und zwar am meisten das Cerisulfat. Das Salz l. sich ohne Zers. in W., und die angesäuerten Lsgg. sind beständig. Die Lsg. greift das Silber rasch an und kann bis zur Erschöpfung benutzt werden. Am besten ist eine 10%ige Lsg. von Cerisulfat, der man auf 100 ccm Lsg. 4 ccm Schwefelsäure zusetzt. (Arch. wiss. Phot. **2**. 101—4.) BODLÄNDER.

Sigmund Stransky und **Alexander Gurwitsch**, *Das Ragosin-Destillationsverfahren*. (Vgl. RAGOSIN, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 128. 147. 161; C. **99**. II. 326. 545. 734.) Vff. legen eingehend dar, wie alle bisher existierenden Rohöldestillationssysteme technisch unvollkommen waren und unreine Prodd. lieferten. So enthält das Petroleum zu leichte und auch zu schwere Anteile, die Schmieröle enthalten Zersetzungsprodd., während die höchst wertvollen allerschwersten Anteile sich bisher überhaupt nicht aus dem Rohöl gewinnen ließen. Die Einführung des Benzins als Destillationsagens seitens RAGOSIN gestattet nun, das Rohöl fast vollständig bis auf einen geringen Rückstand von ungefähr 2% abzudestillieren, ein Rückstand, der durch anorganische Beimengungen, die das Rohöl stets begleiten, und durch die zu hohe D. bedingt ist. Vff. entwerfen alsdann die verschiedenen Gesichtspunkte, welche maßgebend sein müssen, um einen Destillationsapp. und einen fraktionierenden Dephlegmator zu liefern, die bei äußerster Verringerung des Heizmaterialaufwandes vollkommen reine Prodd. bei höchster Ausbeute ergeben, doch muß in bezug hierauf auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **7**. 68—73. 1/4.) ROTH.

R. W. Allen, *Naphtalindampf in Kohlengas*. Vf. bestimmte die *Naphtalinmengen*, welche zur Sättigung von Leuchtgas und von verschiedenen Gasen indifferenter Natur, wie Luft, Wasserstoff u. Kohlensäure, bei verschiedenen Temperaturen nötig sind, und fand, daß eine sehr geringe, für alle die genannten Gase aber gleichgroße Menge Naphtalin nötig ist, um ein gegebenes Volum Gas bei gewöhnlicher Temperatur zu sättigen; ferner, daß diese Menge nicht geändert wird durch die Ggw. von Bzl. oder KW-stoffen in diesen Gasen, so lange diese in zur Sättigung des Gases unzulänglichen Quantitäten darin enthalten sind, daß sie aber durch Sättigung mit den Dämpfen dieser Stoffe in hohem Maße vermehrt wird. — Der Nachweis sehr geringer Mengen Naphtalin in Gas läßt sich neben Bzl. sehr leicht durch B. von *Nitrophtalsäure* führen.

Leuchtgas, welches beim Verlassen des Gasometers weniger Naphtalin enthält, als zur Sättigung bei der niedrigst erreichbaren Temperatur oder zur B. fester Ausscheidungen nötig ist, giebt in den Verteilungsröhren trotzdem Veranlassung zur B. solcher, und Vf. glaubt dies am besten durch die Ggw. eines unbeständigen Körpers erklären zu können, der unter geeigneten Bedingungen mit den vorhandenen KW-stoffen Naphtalin zu bilden im stande ist. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 209—11. 31/3. [5/3.] Univ.-Lab. Auckland. New Zealand.) RUFF.

H. R. Procter und **R. W. Griffith**, *Die Absorption von basischen Chromsalzen durch Haut*. Vff. untersuchen die für die *Chromgerberei* interessante Frage, ob das durch Leder absorbierte Chromsalz denselben Grad von Basizität besitzt, wie das im Bad befindliche, und inwieweit diese Absorption durch Zusatz von Kochsalz zu dem Bad beeinflußt wird. Aus den Verss. ergiebt sich, daß ein etwas basischeres Salz fixiert wird, als in dem Bad vorhanden ist, u. daß sich dieses dementsprechend an S. anreichert; ein Zusatz von Kochsalz verändert hieran nur wenig, indem ein wenig mehr S. von dem Leder aufgenommen wird. Gebrauchte Bäder werden deshalb durch Zusatz von $Cr(OH)_3$ oder von Alkalien wieder verstärkt. Die Dauerhaftigkeit

des Leders wird durch noch weitere Entfernung der aufgenommenen S., am besten mit Boraxlsg., erhöht, und das alsdann fixierte basische Salz entspricht etwa der Zus. $Cr_2(SO_4)_{0,6}$.

Die Unters. des Leders geschah durch Veraschen des mit Na_2CO_3 getränkten Leders, Oxydation des Rückstandes durch längeres Schm. im offenen Tiegel und Titration der gebildeten Chromsäure nach dem Lösen in etwas S. mit Jodkalium u. Natriumthiosulfat. Mischt man die pulverisierte Asche vor dem Schm. mit 2 Tln. Na_2CO_3 und 1 Tl. gebrannter Magnesia, so ist die Oxydation schon in 20 Min. vollständig. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 223—26. 31/3. [29/1.] Yorkshire.) RUFF.

H. R. Procter und **E. F. Hamer**, *Absorption von Chromsäure durch Haut aus einer Lösung von Kaliumdichromat.* Vff. untersuchen hier (s. auch vorstehendes Ref.), in wie hohem Grade unter wechselnden Bedingungen eine Absorption von *Chromaten* durch *Leder* möglich ist. Es ergiebt sich, wie dies HEAL und PROCTER (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 248; C. **95**. I. 1041) bereits früher festgestellt haben, daſs Dichromat frei von Chromsäure praktisch überhaupt nicht, die freie Chromsäure aber vollständig aufgenommen wird. Ein Dichromatbad wird dementsprechend einfach durch Zusatz von Chromsäure verstärkt. Die Ggw. von unzers. Dichromat ist in praxi wesentlich oder mindestens vorteilhaft. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 226—28. 31/3. [29/1.] Yorkshire.) RUFF.

Bibliographie.

Arcy, A. L., Elementary Chemistry. London 1900. 8. with illustrations. cloth. Mark 4,20.

Basin, J., Leçons de Chimie. 4. édition. Parties I et II: Métalloïdes, métaux. Paris 1900. 8. 263 et 251 pg. av. figures. Mark 4.

Bermbach, W., Die wichtigsten Grundbegriffe der Elektrochemie und ihre Verwertung bei den neueren Theorien der galvanischen Elemente und Akkumulatoren. Leipzig 1900. 8. 42 SS. mit 6 Abbildungen. Mark 1.

Berzelius und **Magnus**. — Aus JAC. BERZELIUS' und GUSTAV MAGNUS' Briefwechsel in den Jahren 1828—1847. Herausgegeben von **E. Hjelt.** Braunschweig 1900 gr. 8. X u. 187 SS. Mark 4.

Blochmann, R. H., Physik. (3 Teile.) Teil I. Stuttgart 1900. gr. 8 mit Karten und Abbildungen. Leinenband. Mark 5.

Carbayo, J. M. B., Tratado de Quimica inorganica, en armonia con los adelantos modernes de la ciencia. Madrid 1899. gr. in-4. 429 pg. Mark 10.

Chappuis, J., et Berget, A., Leçons de Physique générale. Cours professé à l'école des arts et manufactures. (3 volumes.) Vol. II: Electricité et Magnétisme. 2. édition, entièrement refondue. Paris 1899. gr. in-8. 557 pg. av. figures. Mark 12,50.

Vols. I et III (Instruments de mesure, chaleur. — Acoustique, optique, électro-optique). 1. édition. 1891—1892. av. figures. Mark 19,50.

Coppock, J. B., Volumetric Analysis. London 1900. 8. 92 pg. cloth. Mark 2,20.

Dittrich, C., Die Uranylsalze vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet. Leipzig 1900. 8. 81 SS.

Fileti, M., Tavole di Analysi chimica qualitativa. 7. edizione. Torino 1900. 12. IV e 63 pg. c. 14 prospetti. Mark 3.

French, W., Practical Chemistry. Part I. London 1900. 8. 138 pg. cloth. Mark 1,70.

Garçon, J., Répertoire général ou dictionnaire méthodique de Bibliographie des Industries tinctoriales et des Industries annexes depuis les origines jusqu'à la fin de l'année 1896. Technologie et Chimie. (3 volumes.) Vol. I, fascicule 1 et vol. II. Paris 1900. gr. in-8.

Vol. I, fascic. 2 et vol. III paraitront à la fin de 1900. — Prix de souscription pour l'ouvrage complet Mark 85.

Gilkinet, A., Traité de Chimie pharmaceutique. 2. édition. Paris 1900. gr. in-8. 1215 pg. av. nombreuses figures. Mark 16,50.

Handbuch der chemischen Technologie. Herausgegeben von P. A. Bolley und K. Birnbaum, fortgesetzt von C. Engler. Heft 59 (Band V, Gruppe 4): **Rupe, H.**, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe. Braunschweig 1900. gr. 8. Mark 8.

Jacob de Cordemoy, H., Gommes, Résines d'origine exotique et Végétaux, qui les produisent, particulièrement dans les colonies Françaises. Paris 1900. gr. in-8. IX et 313 pg. av. nombreuses figures. Mark 6.

Ledebur, A., Handbuch der Eisenhüttenkunde. 3., neubearbeitete Auflage. Abteilung III: Das schmiedbare Eisen und seine Darstellung. Leipzig 1900. gr. 8. SS. XIII u. 665—1086 mit 166 Abbildungen. Mark 17.

Das jetzt vollständige Werk, 1099 SS. mit 368 Abbildungen. Mark 42.

Leduc, A., Nouvelles recherches sur les Gaz. Applications (volumes spécifiques, dissociation, chaleurs spécifiques, équivalent de la calorie, etc.). Paris 1899. 8. 55 pg. av. figures. Mark 2,20.

Légier, E., Manuel de fabrication du Sucre. Paris 1900. 8. 374 et 60 pg. av. 103 figures.

Redlich, K. A., Anleitung zur Lötrohranalyse. Leoben 1900. 8. 24 SS. Mark 0,90.

Reinganum, M., Theorie und Aufstellung der Zustandsgleichung. Göttingen 1899. gr. 8. 115 SS. mit 4 Tafeln. Mark 3,60.

Renauld, J. v, Der Bergbau u. die Hüttenindustrie von Oberschlesien 1884—1897. Stuttgart 1900. gr. 8. 416 SS. mit 1 Karte und graphischen Darstellungen. Mark 9.

Salazar y Quintana, F., Tratado de Analisis quimica. Tomo II: Analisis de substancias organicas, de alimentos, medicamentos y venenos. Madrid 1899. 4. 369 pg. Mark 11.

Tomo I: Analisis de substancias minerales. 1897. 415 pg. Mark 10,50.

Taucher, K., Handbuch der Galvanoplastik oder der elektrochemischen Metallüberziehung in allen ihren Anwendungsarten. 6. Auflage des Roseleur-Kaselowsky'schen Handbuches. Frankfurt a. M. 1900. gr. 8. XXIII u. 349 SS. mit Bildnis und 38 Holzschnitten. Mark 5.

Van't Hoff, J. H., Vorlesungen über theoretische u. physikalische Chemie. Heft III: Beziehungen zwischen Eigenschaften uun Zusammensetzungen. Braunschweig 1900. gr. 8. X u. 136 SS. mit 4 Holzschnitten. Mark 4.

Das jetzt vollständige Werk, 3 Hefte, 1898—1900. 263, 158 u. 146 SS. mit 10 Holzschnitten. Mark 14.

Villon, A. M., Les Corps gras. Huiles et graisses végétales et animales, suif, cire etc. 2. édition. Paris 1900. 8. av. figures. Mark 5.

Vogel, E., Taschenbuch der praktischen Photographie. 7. Auflage. Berlin 1900. 8. VIII u. 308 SS. mit 6 Tafeln u. Abbildungen. Leinenband. Mark 3.

Waals. — **Laar, J. J. van**, J. D. van der Waals. Ein Lebensabrifs. Leipzig 1900. 8. 51 SS. Mark 1,60.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Gärungsgewerbe. **Deutsche Kapital-Versorgungs-Bank**, G. m. b. H. Köln a. Rh. *Verfahren und Einrichtung zur Maischebereitung in der Bierbrauerei.* Die in einer Schrotmühle zu möglichst feinem Schrot zerkleinerten Malzkörner werden zunächst beim Herabfallen aus der Mühle mittels W. aus einer Brause angefeuchtet und in diesem Zustande in einem Kasten aufgefangen. In letzterem erfolgt das Einteigen des Malzes, worauf der Malzteig nochmals zwischen Walzen eines zugleich als

Nafsschrotmühle und als Vormaischer dienenden App. hindurch geht, bevor es in den eigentlichen Maischbottich gelangt. Der Vormaischer besteht aus in einem Gehäuse angeordneten Walzen, welche mit verhältnismäfsig grofsen, abgerundeten Zähnen oder Rippen versehen sind, und zwei unter jenen Walzen befindlichen Quetschwalzen, von denen zweckmäfsig die eine einem gröfseren Durchmesser hat als die andere. Die oberen Walzen dienen insbesondere dazu, um das Maischgut den unteren Walzen zuzuführen, wobei das Gut durch ein zwischen den beiden Walzenpaaren angeordnetes Rohr mit W. vorgemaischt wird. Durch die unteren Walzen werden alle etwa noch von der Schrotmühle als gröbere Stückchen herabgekommenen Malzkörner zerquetscht und innig mit einander vermischt, ohne dafs die Hülsen zerstört werden. (Patentbl. **21.** 212. DRP. 106486. 3/3. 98.)

Bernh. Fischer, Mannheim, *Lade- und Räumungsvorrichtung für Darren.* (Patentbl. **21.** 184. DRP. 106581. 18/10. 98.)

Zucker. **Julius Schwager**, Berlin, *Vorrichtung zur stetigen Sättigung von Zuckersäften mit Kohlensäure unter Anwendung von Rieselflächen.* (Patentbl. **21.** 294. DRP. 106525. 3/8. 98.)

M. Zycienski, M. Karnicki u. Felix Cohn, Warschau, *Vorrichtung zum Abscheiden der Zuckerkrystalle während des Kochens.* (Patentbl. **21.** 320. DRP. 107532. 29/3. 99.)

Woldemar Greiner, Braunschweig, *Einrichtung an Vakuumkochgefäfsen zum Einführen der Nachziehsäfte.* (Patentbl. **21.** 320. DRP. 107980. 7/5. 99.)

Hermann Schulze, Bernburg, *Verfahren der Zurückführung des Zuckers der Abläufe in den Hauptsaft.* Die Abläufe vom ersten, zweiten oder dritten Prod. der Rohzuckerfabriken oder die Abläufe der Raffinerien werden nach dem bekannten Barytverfahren mit Baryt gefällt, das Bariumsaccharat wird mit Kohlensäure zersetzt u. der hierbei erhaltene reine Zuckersaft in der Verdampfstation dem einzudickenden Hauptsaft zugesetzt, wodurch die Ausbeute an erstem Prod. wesentlich erhöht wird. (Patentbl. **21.** 352. DRP. 108343. 17/8. 98.)

Reproduktion, Photographie. **Willy Selke**, Berlin, *Verfahren zur plastischen Nachbildung körperlicher Gebilde mit Hilfe der Photographie.* Das Verf. des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, dafs die Flächen der einzelnen Lichtschnitte, z. B. durch Retouche, gleichmäfsig geschwärzt werden, worauf die Silhouettenserie auf ein lichtempfindliches Präparat übereinander exponiert, und dieses Kombinationsbild direkt oder indirekt mittels Quellverf. in ein Relief umgewandelt wird. (Patentbl. **21.** 202. DRP. 107608. 7/1. 99.; Zus.-Pat. zu 102005. 2/7. 97.; vgl. C. **99.** I. 1264.)

Glasbilderindustrie M. Frankl & Co., Wien, *Abziehverfahren zur Herstellung mehrfarbiger Bilder auf Glas und ähnlichem transparenten Material.* Bei dem bekannten Abziehverf. zur Herstellung mehrfarbiger Bilder auf Glas oder ähnlichem transparenten Material mittels einzelner Farbenblätter (je eines für jede Farbe) wird die als Bildträger dienende transparente Platte von der Hinterseite beleuchtet und das dadurch sichtbare jeweilig übertragene Farbenbild bezw. eine vorher übertragene Kontour als als Anlegemarke für das Papierblatt mit dem folgenden durch die Beleuchtung gleichfalls sichtbaren Farbenbild benutzt. (Patentbl. **21.** 219. DRP. 107776. 25/6. 98.)

Rudolf Schulte im Hofe, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Halbtönen auf zu ätzenden Druckplatten.* Auf Druckplatten, deren Druckzeichnung durch Ätzung fertiggestellt werden soll, werden Halbtöne dadurch erreicht, dafs der (für diese Zwecke nicht zu dünn aufzutragende) Ätzgrund durch Reiben mit dem Finger, Wischer oder dgl. mehr oder weniger entfernt wird. (Patentbl. **21.** 272. DRP. 107859. 7/2. 99.)

W. Rückert, Klein-Drenzig b. Guben, *Verfahren zur Herstellung von Chlorsilbergelatineemulsion, welche ohne Goldfärbung schwarze bis blauschwarze Töne liefert.* Zur Herstellung von Chlorsilbergelatineemulsion, die durch ihren Gehalt an Metagelatine schwarze bis blauschwarze Töne ohne Goldfärbung liefert, wird einer solchen Emulsion Weinstein und kohlensaures Alkali zugesetzt, wodurch die Entstehung von Doppeltönen verhindert wird. (Patentbl. **21.** 290. DRP. 108220. 24/3. 97.)

Sprengstoffe, Sprengen. **M. Boehm**, Berlin, *Füllverschlufs für Knallgas-Sprengpatronen.* (Patentbl. **21**. 262. DRP. 107531. 23/8. 98.)

Selwig & Lange, Braunschweig, *Schwemmvorrichtung für Schiefswolle.* Die Schwemmvorrichtung hat den Zweck, mit Nitriersäure behaftete Schießwolle direkt von der Zentrifuge nach der Waschmaschine zu befördern, wobei sie sofort mit grofsen Wassermengen innig durchmischt wird. (Patentbl. **21**. 318. DRP. 107923. 18/11. 98.)

Bleichen, Appretieren, Färben, Zeugdruck. **Filzfabrik Adlershof, A.-G.**, Adlershof b. Berlin, *Apparat zur Herstellung von gewellten oder glatten Dachplatten aus Filz- oder Zeuglagen.* (Patentbl. **21**. 213. DRP. 106709. 5/2. 99.)

Filzfabrik Adlershof, A.-G., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Wellenfilzplatten zur Dachdeckung und Isolierung.* Platten aus dickem Filz oder Pappe werden zunächst in bekannter Weise mit Chromleim getränkt und darauf in halbtrockenem Zustande zwischen angewärmten Platten oder Walzen in Wellenform geprefst und dann in starrem Zustande mit essigsaurer Thonerde behandelt, um sie noch widerstandsfähiger gegen Feuchtigkeit zu machen. Diese Wellenplatten eignen sich besonders zur Deckung von Bahnhofshallen u. Lokomotivschuppen, weil sie im Gegensatz zu bisher zu diesem Zweck üblichen Zink- und Eisenwellblechen von der im Lokomotivrauch enthaltenen schwefligen S. nicht angegriffen werden. (Patentbl. **21**. 184. DRP. 107639. 14/5. 99.)

Filzfabrik Adlershof, A.-G., Adlershof b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Wellenzeugplatten zur Dachdeckung und Isolierung.* Als Ersatz des Filzes im Hauptpatent dienen in mehreren Lagen übereinander geschichtete Bahnen von unbegrenzter Länge aus Sacktuch, Jute, Segeltuch oder ähnlichem Material, welche durch Nähen miteinander verbunden werden. Man kann auf diese Weise Trägerwellenzeugbahnen von beliebiger Länge herstellen und dadurch die Anzahl der Stofsfugen bei der Dachdeckung möglichst verringern. (Patentbl. **21**. 296. DRP. 108164. 14/5. 99.; Zus.-Pat. zu 107639. 14/5. 99.; vgl. vorstehend.)

H. Hadfield, J. J. Sumner u. **W. Hadfield**, Furnes Vale b. Stockport, Chester, England, *Verfahren zum Bleichen und Waschen von Geweben in Stücke.* Das im Bäuchkessel in bekannter Weise vorbehandelte Gewebe wird nach dem Waschen in einer oder mehreren zweckmäfsig mehrteiligen, mit vielen Führungswalzen versehenen Kufen durch eine die Chlorkalklsg. enthaltende Kufe geleitet und wird alsdann in einer geschlossenen Kammer der Einw. von Wasserdampf und verdampfter Essigsäure und in einer weiteren Kufe der Einw. von Dampf allein unterworfen u. schliefslich durch Waschkufen oder schwache Sauerbäder hindurchgeführt. Vor dem Dämpfen kann das Gewebe mit Essigsäure durchtränkt werden, welche dann in der Dampfkammer verdampft. (Patentbl. **21**. 213. DRP. 107093. 17/12. 97.)

Henri David, Paris, *Vorrichtung zum Mercerisieren, Färben, Waschen u. s. w. von Strähngarn in gespanntem Zustande.* (Patentbl. **21**. 213. DRP. 107378. 3/5. 98.)

Wallace Galrey Thomson, Selby, Yorkshire, England, *Maschine zur Herstellung von Linoleummosaïk aus gekörnter Deckmasse.* (Patenbl. **21**. 184. DRP. 107380. 22/11. 98.)

G. Gerst, Metzingen, Württ., *Vorrichtung zum Paraffinieren von Garnen.* Zum Paraffinieren von Garnen wird der Faden zwischen zwei auf einer Achse sitzenden u. gegen Drehung gesicherten Paraffinscheiben hindurchgeführt, die durch Federkraft gegeneinander geprefst werden. (Patentbl. **21**. 214. DRP. 107640. 16/3. 99.)

S. Flatow, Königsberg i. Pr., *Verfahren zum Färben von Fellen mit Blauholz.* Die Felle, besonders Schaffelle, werden zunächst in die Blauholzfärbeflotte bei etwa 33° längere Zeit (24 Stunden) eingelegt, sodann in kaltem W. gespült, um die überschüssige Flotte zu entfernen, in eine Beize aus Kaliumbichromatlsg. längere Zeit (15 Stunden) eingelegt, hierauf gespült und in üblicher Weise mit warmem Zurichteisen abgezogen u. getrocknet. Man erhält so die Felle schön schwarz gefärbt, ohne dafs sie wie bisher schwarz abfärben und stäuben. (Patentbl. **21**. 214. DRP. 107717. 18/12. 98.)

Theodor Eugen Schiefner und **Getzner, Mutter & Co.**, Bludenz, Voralberg,

Osterreich, *Maschine zum Imprägnieren, Färben oder Mercerisieren von Strähngarn.* (Patentbl. **21**. 322. DRP. 108107. 24/7. 98.)

Alexander Marr, Manchester, *Vorrichtung zum Behandeln von Cops mit Flotten u. s. w.* (Patentbl. **21**. 322. DRP. 108108. 6/11. 98.)

Otto Venter, Chemnitz, *Vorrichtung zum Waschen, Bleichen, Beizen, Färben u. s. w. mit durch den Materialbehälter kreisender Flotte.* (Patentbl. **21**. 323. DRP. 108138. 21/2. 99.)

Oswald Gruhne, Görlitz, *Färbebottich mit innerer aus- und einrückbarer Schleudertrommel.* (Patentbl. **21**. 323. DRP. 108225. 1/1. 99.)

G. G. Hepburn, Schlüsselburg b. St. Petersburg, *Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung von wolframsauren Salzen.* Die Faser wird mit lösl. Salzen der Wolframsäure (oder Meta- oder Parawolframsäure) bedruckt oder geklotzt, getrocknet, durch die Lsg. des Diazo- oder Tetrazokörpers geführt, gewaschen und dann zur Entwickelung des Azofarbstoffes in einer schwach alkalischen oder neutralen Lsg. des Phenols oder Amins, wie Metaphenylendiamin, behandelt. Hierbei wirken die wolframsauren Salze wie eine Beize auf die Diazo- oder Tetrazokörper ein und befestigen sie auf der Faser unter B. ihrer unlöslichen Wolframate, u. diese kuppeln dann mit dem Phenol oder Amin. Die Mitverwendung der Wolframsäure beseitigt Übelstände des gegenwärtig üblichen Verf.; bei demselben darf z. B. die zuerst mit dem Phenol (z. B. Naphtol) präparierte Faser nicht länger als 2—3 Minuten gedämpft werden, weil sie sonst braun wird u. bei der nachfolgenden Kuppelung nur schmutzige Nüancen liefert, weshalb ein gleichzeitiges Aufdrucken von Naphtol mit basischen Farbstoffen, Chrom- oder Alizarinfarben technisch nicht durchführbar ist, da diese 60—90 Minuten gedämpft werden müssen. (Patentbl. **21**. 296. DRP. 108231. 2/9. 98.)

Farben, Anstriche. **Adolf Gutensohn**, London, *Verfahren zur Herstellung reiner Krystalle von basisch essigsaurem Kupferoxyd.* Um auf schnelle und leichte Weise reine Krystalle von essigsaurem Kupfer zu erhalten, werden Kupfervitriol und Soda in ihrem Krystallwasser geschmolzen, worauf das gebildete schwefelsaure Natrium mit W. ausgezogen wird. Der verbleibende Rückstand von kohlensaurem Kupfer wird in h. Essigsäure gel. u. in geeigneten Thongefäfsen zur Abscheidung der Krystalle langsam abgekühlt. (Patentbl. **21**. 194. DRP. 107518. 2/10. 98.)

Dordtsche Petroleum-Maatschappy, Amsterdam, *Verfahren zur Herstellung von Farben.* Um eine bestimmte Trockenheit der mit *Grieseeöl* (vgl. DRP. 101068) hergestellten Farben zu ermöglichen, wird das Griseeöl von W., Sand und anderen fremden Stoffen befreit und alsdann partiell destilliert, wobei zweckmäfsig die Dest. unterbrochen wird, wenn eine Temperatur von 300° erreicht ist. Als Rückstand verbleibt ein firnishaltiges Prod., das in flüchtigen Lösungsmitteln gel. und mit Farben vermischt wird. (Patentbl. **21**. 194. DRP. 107519. 27/10. 98.; Zus.-Pat. zu 101068. 23/9. 97.; vgl. C. **99**. I. 913.)

John H. Davis, Lorenzo L. Merriman und **Albert E. Jessurun**, Chicago, *Verfahren zum Überziehen von Flächen mit Farbe, Lack und dgl.* Das Überziehen von Flächen mit Farbe, Lack u. dgl. wird dadurch bewirkt, dafs die auf einer Fl. schwimmende Deckmittelschicht mittels Auflegens der zu bedeckenden Fläche abgenommen wird. Das Wesen der Erfindung besteht darin, dafs die Deckmittelschicht stetig ergänzt wird und durch Zirkulation der Tragfl. vorwärts schreitet. (Patentbl. **21**. 227. DRP. 107520. 3/2. 99.)

Mathias Thür, Salzburg, *Verfahren zur Herstellung erhabener Verzierungen auf Holz, Leder und dgl.* Um Verzierungen auf Holz, Leder u. dgl. hervorzubringen, werden diejenigen Stellen, welche erhaben erscheinen sollen, mit einem Deckmaterial versehen u. diejenigen Stellen, welche vertieft werden sollen, der Einw. konz. Schwefelsäure ausgesetzt. Um die Fladern des Holzes plastisch hervortreten zu lassen, wird die ganze Holzfläche der Einw. der Schwefelsäure ausgesetzt, welche die weichen Holzteile auflöst. (Patentbl. **21**. 303. DRP. 108307. 21/1. 99.)

Farbstoffe. **Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co.**, Mühlheim a. M., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus α_1-α_4-Alkylamidonaphtol-β_2-α_3-di-*

sulfosäure. α_1-α_4-Äthylamidonaphtol-β_2-α_2-disulfosäure wird mit Diazoazobenzol, diazotierter Naphthionsäure diazotiertem p-Nitranilin, diazotierter Dehydrothiotoluidinsulfosäure, der Diazoverbindung aus Amidosalicylsäure-azo-α-Naphtylamin, Tolidinazo-Salicylsäure kombiniert. Die angewendete Alkylamidonaphtoldisulfosäure ist unter allen Farbstoffkomponenten diejenige, mit welcher man die blausten, bezw. grünsten Farbtöne erhält. Dadurch unterscheidet sie sich vorteilhaft von den anderen bis jetzt dargestellten alkylierten Amidonaphtolsulfosäuren. Um die alkylierte S. z. B. zu gewinnen, werden 3 kg der α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-monosulfosäure nach dem Verf. des engl. Patentes 19253/1895 in die β_2-α_2-Disulfosäure verwandelt, letztere alsdann in 15 l W. und 0,5 kg Soda gel. und die Lsg. unter Zusatz von 10 l A. und 1,5 l Bromäthyl im geschlossenen Gefäfs etwa 12 Stunden auf 90° C. erhitzt. Hierauf wird angesäuert und A. und Bromäthyl abdestilliert. Die alkylierte S. krystallisiert aus der konz. Lsg.; sie ist leichter l. wie die nichtalkylierte S. und durch Kochsalz nur schwer abzuscheiden. Mit salpetriger S. liefert sie eine gelbe Lsg., welche mit Soda nicht in Violett umschlägt. Durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 130° C. wird die 5-Sulfogruppe abgespalten. (Patentbl. **21.** 193. DRP. 107516. 21/2. 97.)

Henri Terrisse und **Georges Darier**, Genf, *Verfahren zur Darstellung von Akridinfarbstoffen mittels Formaldehyd.* Das Verf. besteht darin, dafs man die Prod. der Kondensation von gleichen Molekülen eines aromatischen m-Diamins mit einem Molekül Formaldehyd in wss. Suspension, bezw. Lsg. zunächst mit dem salzsauren Salz eines in p-Stellung substituierten aromatischen Monamins bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Die entstandenen Kondensationsprodukte, der Kürze wegen Imide genannt, haben die Formel:

$$NH_2-X-NH-CH_2-NH-Y,$$

wobei X das Radikal des Metadiamins, Y das Radikal des zweiten aromatischen Amins bezeichnet. Sie werden mit dem salzsauren Salz eines p-substituierten aromatischen Amins, zweckmäfsig in Ggw. eines Lösungsmittels, auf etwa 120—160° erhitzt. Es werden z. B. 122 Gewichtsteile m-Toluylendiamin, fein zerrieben, mit 2—3 l W. angeschlämmt, die Mischung unter Umrühren mit einer 40%ig. wss. Formaldehydlsg. versetzt und noch einige Stunden gerührt. Das ausgeschiedene abfiltierte, geprefste und getrocknete Prod. wird zerrieben und in der 3—4fachen Gewichtsmenge p-Toluidin bei Wasserbadtemperatur gel. Nach vollendeter Lsg. fügt man dann auf einmal unter Unrühren 143,5 g salzsaures p-Toluidin zu. Die zuerst flüssige M. erstarrt nach und nach zu einem Krystallbrei. Die Rk. ist nach weiterem halbstündigen Erhitzen auf dem Wasserbad beendet. Um das gebildete Imid zu isolieren, treibt man nach dem Neutralisieren mit Natronlauge den Überschufs von p-Toluidin mit Wasserdämpfen ab. Das rohe, im Destillierapparat zurückbleibende Imid stellt einen gelblichen, körnigen Körper dar, welcher folgenderweise auf Akridinfarbstoff verarbeitet wird. 1 Teil Imid wird bei 100° in 6 Teilen p-Toluidin gel., man fügt 2—4 Teile salzsaures p-Toluidin hinzu und erhitzt die Schmelze unter Rühren auf 120—160°. Die Farbstoffbildung ist nach etwa 3 Stunden beendet. Um den Farbstoff zu isolieren, giefst man die noch geschmolzene M. in W., treibt das p-Toluidin mit Wasserdampf über und filtriert die k. Lsg. des Farbstoffes von den gebildeten harzigen Nebenprodukten ab. Man fällt den Farbstoff mittels Salpeterlsg. aus. Der geprefste und getrocknete Farbstoff bildet ein orangefarbenes Pulver, welches tannierte Baumwolle gelborange, Seide gelb u. Leder phosphinartig färbt. Die wss. Lsg. ist goldgelb mit grüner Fluoreszenz und wird durch Alkalien in schönen gelben Flocken gefällt. An Stelle des m-Toluylendiamins im vorstehenden Beispiel kann m-Phenylendiamin, an Stelle des p-Toluidins m-Xylidin treten.

Ein Verf. zur Darst. eines gelben Acridinfarbstoffes aus Formaldehyd und m-Toluylendiamin ist bereits in dem DRP. 52324. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **23.** R. 715 u. C. **90.** II. 864) beschrieben. Während aber nach dem Verf. dieses Patentes zunächst durch Kondensation von 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. m-Toluylendiamin ein Diphenylmethanderivat dargestellt wird, aus welchem dann durch Erhitzen mit konz. Salzsäure ein Leukokörper entsteht, der bei darauffolgender Oxydation in den Farbstoff übergeht, unterscheidet sich das vorliegende Verf. von jenem wesentlich dadurch, dafs hier zunächst gleiche Moleküle Formaldehyd und m-Diamin kondensiert werden, worauf diese Kondensationsprodukte durch mäfsiges Erwärmen mit den Chlorhydraten parasubstituierter Monoamine in die sogenannten „Imide“ übergeführt

werden, welche dann bei höherem Erhitzen mit den salzsauren Salzen der erwähnten Monoamine ohne weiteres Acridenfarbstoffe liefern. Infolge der Verschiedenheiten des Reaktionsverlaufes und der angewendeten Materialien entstehen dann auch von dem nach Patent 52324 erhältlichen Acridingelb wesentlich verschiedene Farbstoffe. (Patentbl. **21**. 193. DRP. 107517. 13/2. 98.)

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines braunen, direkt färbenden Farbstoffes für Baumwolle.* Ein dem Farbstoff des Hauptpatentes gleicher Farbstoff wird erhalten, wenn man statt des aus p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure und m-Toluylendiamin erhältlichen Diphenylaminderivates das isomere Kondensationsprodukt, welches aus o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure und m-Toluylendiamin dargestellt werden kann, mit Schwefel und Schwefelalkali erhitzt. Dieses Prod., dessen Herstellung ganz analog verläuft, wie dies für das isomere Prod. im Hauptpatente beschrieben ist, löst sich in verd. Alkalien mit orangegelber Farbe auf. Die freie Nitrosulfosäure krystallisiert in feinen, braungelben Nädelchen, welche in k. W. schwer, in h. etwas leichter mit gelber Farbe löslich sind. Die Herstellung des Farbstoffes schliefst sich der im Hauptpatente gegebenen Vorschrift an; die mit dem Endprodukt erzielten Färbungen gleichen den mit dem Farbstoff des Hauptpatentes erzielten. (Patentbl. **21**. 194. DRP. 107521. 4/6. 99.; Zus.-Pat. zu 107061. 26/5. 99.; vgl. C. **1900**. I. 880.)

Henri Raymond Vidal, Paris, *Verfahren zur Darstellung eines braunen, direkt färbenden schwefelhaltigen Farbstoffes.* Wird unter Benutzung des Verf. des Patentes 84632 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 198 und C. **96**. I. 1088) Resorcin mit Ammoniak und Schwefel auf 260° erhitzt, so erhält man ein Prod., welches Baumwolle braun färbt. Die Färbung wird durch Nachchromieren graugrünlich. Während die im Patent 84632 erwähnten o- und p-Dioxybenzole, nach demselben Verf. behandelt, blau- und violettschwarze Farbstoffe geben, wird aus dem Metadioxybenzol Braun erhalten. (Patentbl. **21**. 227. DRP. 107729. 22/8. 96.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von orangefarbenen substantiven Disazofarbstoffen mittels Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluylendiamin.* Das Verf. zur Darst. orangefarbener substantiver Baumwollfarbstoffe ist eine weitere Ausführungsform des durch Patent 105349 geschützten und besteht darin, dafs man an Stelle der in dem genannten Patent verwendeten Zwischenkörper aus einem Molekül Benzidin, bezw. Tolidin und einem Molekül m-Phenylendiamindisulfosäure hier den in der Patentschrift 41095 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. R. 70 und C. **86**. 238) beschriebenen Zwischenkörper aus einem Molekül Benzidin und einem Molekül β^1-Naphtylamin-β_2-β_3-disulfosäure, bezw. das entsprechende Zwischenprodukt aus der β_1-Naphtylamin-β_2-β_4-disulfosäure verwendet und dieselben gemäfs Pat. 105349 mit Nitro-m-diaminen kombiniert. Ausgeführt wurde das Verf. unter Verwendung des Nitro-m-phenylendiamins oder Nitro-m-toluylendiamins. Auf diese Weise gelangt man zu Farbstoffen von der Nüance des Pyraminorange R (DRP. 80973 u. 83534, vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 674 u. 953 u. C. **95**. II. 207 u. 1144), welche ll. sind. (Patentbl. **21**. DRP. 107731. 1/5. 99.; Zus.-Pat. zu 105349. 10/8. 98.; vgl. C. **1900**. I. 380.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe.* Durch Kondensation von 2,4-Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lsg. in Ggw. von Natriumacetat mit o-p-Diamidophenol oder dem entsprechenden o-Nitro-p-Amidophenol erhält man ein *Oxyamidodinitro-*, bezw. ein *Oxytrinitrodiphenylamin.* Diese Körper gehen durch Schmelzen mit Schwefel in schwarze Baumwollfarbstoffe über. Man bringt z. B. 80 kg Schwefelnatrium mit etwas h. W. zur Lsg. Man trägt sodann 30 kg Schwefelblumen und hierauf 30 kg des oben beschriebenen Kondensationsprod. ein; hierauf wird erwärmt u. die Temperatur allmählich auf ca. 150—160° gesteigert. Man hält die Schmelze bei dieser Temperatur mehrere Stunden, d. h. bis sie trocken u. pulverisierbar geworden ist. Sie wird nach dem Erkalten gemahlen u. kann sodann zum Färben verwendet werden. Der neue Farbstoff stellt ein schwarzes, glänzendes Pulver dar, welches in W. ll. ist u. ungebeizte Baumwolle tiefschwarz färbt. Verwendet man bei der Darst. des Kondensationsprod. an Stelle des Diamidophenols das 2-Nitro-4-amidophenol, so erhält man ein Diphenylaminderivat, das sich von dem vorher beschriebenen nur wenig unterscheidet. Aus diesem erhält man in der alkal.

Schwefelschmelze gleichfalls einen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle schwarz färbt. Die beiden Farbstoffe sind in W. leicht, in A. sehr schwer l. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit dunkelgrüner Farbe; Zusatz von W. scheidet die Farbsäure aus. (Patentbl. **21**. 276. DRP. 107971. 17/3. 99.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffes.* Durch Erhitzen von p-Amidophenol mit einer wss. Lsg. von o-nitrochlorbenzol-p-sulfosaurem Natrium u. Natriumacetat auf 140 bis 150° entsteht die *p-Oxy-o-nitrodiphenylamin-p-sulfosäure*, welche durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien einen schwarzen Baumwollfarbstoff giebt. Man erhitzt z. B. 30 kg Oxynitrodiphenylaminsulfosäure, 150 kg Schwefelnatrium u. 60 kg Schwefel unter Zusatz von etwas W. auf ca. 130—140°. Man hält die Schmelze zuerst einige Zeit lang bei dieser Temperatur und steigert alsdann die Temperatur noch etwas weiter, so lange, bis Trockenwerden der Schmelze erfolgt. Die alkal. Schmelze wird pulverisiert, und das so erhaltene Prod. kann dann zum Färben verwendet werden. Es löst sich in schwefelnatriumhaltigem W. mit grünblauer Farbe auf. S. erzeugen in dieser Lsg. einen braunschwarzen Nd. Auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff schöne tiefschwarze Nüancen; infolge der Anwendung einer Sulfosäure als Ausgangsmaterial ist er sehr gut löslich, färbt egal und setzt im Bade nicht ab. (Patentbl. **21**. 276. DRP. 107996. 10/12. 98.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von einfachen und gemischten Indigorotfarbstoffen.* Die bei der Darst. von Indigofarbstoffen gemäfs den Verf. der Patente 54626 u. 56273 u. ihrer Zusätze (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 380 u. 498. C. **91**. I. 560 u. II. 144) u. des Patentes 85071 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 250, bezw. C. **96**. I. 680) nach dem Abfiltrieren des Indigofarbstoffes resultierenden Mutterlaugen liefern beim Behandeln mit neuer unoxydierter Lsg. der gleichen oder einer anderen der im Verf. der obigen Pat. auftretenden Leukoverbb. rote Farbstoffe, welche sich bei der Untersuchung als Indirubin (Indigorot), bezw. substituierte (einfache oder gemischte) Indirubine erwiesen haben. Die B. dieser Farbstoffe erfolgt speziell dann, wenn beim Erhitzen der aromatischen Glycine mit Alkalien etc. die Anwesenheit von Luft nicht völlig ausgeschlossen gewesen ist. Die Farbstoffbildung tritt sowohl in neutralen oder alkal. Lsgg. ein, wenn man zunächst das überschüssige Ätzalkali jener Lsgg. neutralisiert u. dann, ev. unter Sodazusatz, aufkocht, als auch in sauren Lsgg., in welch' letzteren die Abscheidung der Farbstoffe schneller u. vollständiger stattfindet. Diese unerwartete Indirubinb. findet dadurch ihre Erklärung, dafs es gelungen ist, in den genannten Mutterlaugen die Anwesenheit von Isatinsäuren nachzuweisen. Durch die weitere Erkenntnis, welche den Gegenstand des Patentes 105102 (vergl. C. **1900**. I. 237) bildet, dafs diese Isatinbildung auf die Einw. von geringen, bei der Alkalischmelze nicht vollkommen ausgeschlossenen Luftmengen zurückzuführen ist, ist nunmehr die Möglichkeit geboten, Indirubin u. seine Derivate technisch mit Leichtigkeit herzustellen. Es wird z. B. die vom Indigo abgeschiedene Lauge von etwa 700 kg einer nach Patent 85071 unter Beobachtung der in dem Patent 105102 beschriebenen Abänderung erhaltenen Schmelze neutralisiert, mit 20 kg frischer Indigoschmelze versetzt, wiederum neutralisiert, alsdann mit Soda alkal. gemacht und so lange gekocht, bis sämtliches Indigorot ausgefallen ist. Oder man setzt zu einer vom Indigo befreiten alkal. Lsg. von 700 kg einer nach obigem Patent unter Anwendung von Äthylphenylglycin (vgl. Patent 58276. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 850 und C. **92**. I. 550) erhaltenen Schmelze setzt man nach dem Neutralisieren mit Schwefelsäure noch ca. 20 kg der gleichen Indigoschmelze u. ca. 45 kg Schwefelsäure 50° Bé. hinzu, kocht während einer Stunde und filtriert das Indigorot ab. (Patentbl. **21**. 277. DRP. 108128. 14/4. 98.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffes.* Läfst man auf das aus Tetrazoditolyl u. 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure G (Patent 53023; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 23) erhaltene und darnach nochmals diazotierte Zwischenprodukt 2 Mol. m-Toluylendiamin einwirken, so erhält man einen schwarzen, Baumwolle ohne Beizen färbenden Azofarbstoff. Er zeichnet sich durch seine Ergiebigkeit, sowie Beständigkeit gegen S., Alkalien und Luft aus. (Patentbl. **21**. 277. DRP. 108215. 29/7. 93.)

Schlufs der Redaktion: den 23. April 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 20. 16. Mai.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Julius Petersen, *Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren.* Es wurden die schwach sauren Lsgg. der Alkalisalze bei 0° elektrolysiert, u. es wurde insbesondere der Einflufs der Stromdichte und der Konzentration untersucht. Das Ergebnis der Elektrolyse wurde, wenn möglich quantitativ, durch Isolierung der fl. und festen Prodd. und durch Analyse der Gase ermittelt. Bei der Elektrolyse des *Kaliumformats* erfolgt die B. von CO_2 durch anodische Oxydation. Es entstehen etwa gleiche Mengen Wasserstoff und Kohlensäure neben wenig Sauerstoff, nach den Gleichungen:

$$2HCOOH = H_2 + 2HCOOH; \quad 2HCOO + H_2O = 2HCOOH + O;$$
$$2HCOOH + O_2 = 2H_2O + 2CO_2.$$

In verdünnten Lsgg. nimmt die Menge der Kohlensäure bei steigender Stromdichte ab. In konzz. Lsgg. wird fast der gesamte Sauerstoff zur Oxydation der Ameisensäure benutzt. Bei der Elektrolyse des *Kaliumacetats* sinkt das Verhältnis Äthan : Wasserstoff bei sinkender Stromdichte von 0,75 auf 0,65. Es überwiegt die anodische B. von Äthan u. Kohlensäure. Daneben konnte aber die Entstehung von *Äthylen* und von *Methylacetat* sicher nachgewiesen werden. Bei der Elektrolyse des *Kaliumpropionats* entstehen an der Anode *Butan*, *Äthylpropionat* und *Äthylen*. Die Menge des Äthylens, das sich nach der Gleichung bildet:

$$2C_2H_5COO + O = 2C_2H_4 + 2CO_2 + H_2O,$$

überwiegt bedeutend die des Butans, das nach der Gleichung entsteht:

$$2C_2H_5COO = C_4H_{10} + 2CO_2.$$

Die von Kohlensäure befreiten Gasgemische enthalten 35—40% Äthylen neben 0,35—4,60% Butan u. ca. 60% Wasserstoff. Es nimmt die Menge des Butans mit sinkender Konzentration der Lsg. ab, die des Äthylens geht durch ein Maximum. Der Einflufs der Stromdichte ist klein.

Die Elektrolyse des *Kaliumbutyrats* lieferte neben den von Hamonet (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 252; C. **96**. II. 576) aufgefundenen Prodd. *Isopropylalkohol* und *Isopropylbutyrat*, *Hexan* u. wahrscheinlich *Propylbutyrat*. Im Gasgemisch fand sich auf etwa zwei Teile Wasserstoff ein Teil *Propylen*. Die Menge der KW-stoffe im Gasgemisch nimmt bei steigender Verdünnung stark ab. Bei der Elektrolyse des *Kaliumisobutyrats* wurden erhalten *Isopropylisobutyrat*, *Isopropylalkohol* und wenig, aber deutlich nachzuweisendes *Diisopropyl*. Das Gas enthielt Propylen. Das Verhältnis Wasserstoff: Propylen sinkt bei steigender Stromdichte von 61,65 : 37,35 auf 51,80 : 46,15 u. bei steigender Konzentration von 67,25 : 29,90 auf 58,55 : 40,15. (Wird fortgesetzt.) (Dissert. Kopenhagen 1899; Z. physik. Ch. **33**. 99—120. 3/4.) Bodl.

James Barnes, *Über die Berechnung der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen, die Salzsäure und Schwefelsäure enthalten.* Nach der vom Vf. angegebenen Modifikation der graphischen Berechnungsweise von Mac Gregor (S. 390) wurde die Leitfähigkeit

von Mischungen von Salzsäure und Schwefelsäure unter der Annahme berechnet, dafs die Schwefelsäure auch in konzentrierteren Lsgg. in SO_4 und 2H, nicht in HSO_4 und H dissociiert ist. Die Resultate der Berechnungen wurden mit den vom Vf. ausgeführten Beobachtungen verglichen. Innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler von ∓ 0,3% stimmen Berechnung und Beobachtung überein, bis zu Konzentrationen von 0,5 Normal, wenn Schwefelsäure in grofser Menge vorhanden ist, und bis zu 0,9 Normal, wenn wenig Schwefelsäure zugegen ist. In konzentrierten Lsgg. ist die beobachtete Leitfähigkeit immer gröfser als die berechnete. (Transact. of the Nova Scotian Inst. of Soc. **10**. 129—38. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Henri Becquerel, *Über die Durchdringung der Strahlung des Radiums durch andere Körper.* Der Vf. hat beobachtet, dafs Stoffe, welche in den Weg der abgelenkten Strahlen gebracht werden, ein verschiedenes Absorptionsvermögen besitzen, je nach der Entfernung von der Quelle der Strahlen. Es wird geprüft, ob diese Erscheinung davon herrührt, dafs in den absorbierenden Stoffen eine neue Strahlung induziert wird, so dafs nur sekundäre Strahlen von ihnen ausgehen. Durch die Verss. wird aber kein Beweis hierführ erbracht. Es scheint, dafs die Strahlen beim Durchgehen durch die Luft an Geschwindigkeit verlieren. Dagegen behalten sie beim Durchgang durch die Schirme ihre Geschwindigkeit und ihre Ladungen ganz oder nahezu unverändert. (C. r. d. l'Acad des sciences **130**. 979—84. [9/4.*].) BODL.

P. Villard, *Über die Reflexion und Refraktion der Kathodenstrahlen und der ablenkbaren Radiumstrahlen.* Verss. über die Reflexion u. Refraktion beider Strahlen machen die Annahme von THOMSON wahrscheinlich, dafs die Strahlen nicht selbst dünne Metallplatten durchdringen, sondern dafs von diesen eine sekundäre Strahlung ausgeht. Von den Radiumstrahlen dringt der durch ein magnetisches Feld nicht ablenkbare Teil durch dünne Metallplatten ohne merkliche Absorption. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1010—12. [9/4.*].) BODLÄNDER.

Berthelot und **Delépine**, *Über die Verbrennungswärme einiger sehr leicht flüchtiger Flüssigkeiten.* Bei der Best. der Verbrennungswärme sehr leicht flüchtiger Fll. wenden Vff. eine nicht zu dünne Glaskugel an, welche mit der Fl. gefüllt, zugeschmolzen und gewogen wird. Dann wird die Glaskugel, welche ca. 1 g Substanz enthält, in die kalorimetrische Bombe gebracht, ca. 0,03—0,04 g Campher (genau gewogen) und ein Zünder von ca. 0,025 g Schiefsbaumwolle, deren kalorimetrischer Wert genau bestimmt ist, daneben gelegt. Der Zünder steht mit einem Pt-Draht in Verb. Die Bombe wird dann geschlossen, mit komprimiertem O gefüllt, der App. in das Kalorimeter gebracht und die Temperatur beobachtet. Mittels eines elektrischen Stromes wird der Zünder zur Explosion gebracht und dadurch die Glaskugel zersprengt. Dann findet die Verbrennung der Substanz wie gewöhnlich statt. Durch einen blinden Vers. überzeugt man sich vorher, dafs die geschlossene Glaskugel den Druck von 25 Atmosphären aushält. Das Verf. kann für sehr leicht flüchtige Körper und verflüssigte Gase angewandt werden.

Auf dem beschriebenen Wege wurden folgende Verbrennungswärmen ermittelt: *Acetaldehyd.* Verbrennungswärme für 1 g: 6327,1 cal. bis 6346,0 cal. — Molekulare Verbrennungswärme: 278,86 Cal. (konst. Vol.) und 279,16 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme aus den Elementen: +47,45 Cal. (Fl.), +41,45 Cal. (Gas), +51,0 Cal. (gel.). — Die Zahlen sind von den früher durch Explosion eines Gemisches des gasförmigen Aldehyds mit O ermittelten Werten: +57,1 Cal. u. +51,1 Cal. verschieden. Die Differenzen kommen von einem früher nicht beachteten Fehler her, welcher darin liegt, dafs das Gasgemisch zwischen der Mischung und Einfüllung in die Bombe eine langsame Oxydation erleidet. — *Methylal*, $CH_2(OCH_3)_2$. Molekulare Verbrennungswärme: 461,9 Cal. (konst. Vol.), 462,5 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme aus den

Elementen: +96,4 Cal. (Fl.). — *Ameisensäuremethylester*. Molekulare Verbrennungswärme: +233,2 Cal. (konst. Vol. und konst. Druck). Bildungswärme aus den Elementen: +93,4 Cal. (Fl.), +86,5 Cal. (Gas), +94,5 Cal. (gel.). — *Ameisensäureäthylester*. Molekulare Verbrennungswärme: 391,4 Cal. (konst. Vol.), 391,7 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: +98,2 Cal. (Fl.), +90,8 Cal. (Gas), +100,3 Cal. (gel.). — *Propylaldehyd*. Molekulare Verbrennungswärme: 433,8 Cal. (konst. Vol.) und 434,35 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: +55,55 Cal. — *Aceton*. Molekulare Verbrennungswärme: 426,3 Cal. (konst. Vol.) und 426,9 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: +63 Cal. (Fl.), +55,5 Cal. (Gas), +65,5 Cal. (gel.). — Der mit Propylaldehyd u. Aceton isomere *Allylalkohol* hat eine Bildungswärme von +47,2 Cal. Die Bildungswärme wird also vom Alkohol zum Aldehyd und Aceton gröfser. Der Kp. der drei Verbb. wird dagegen niedriger: Allylalkohol: 95,6°, Aceton: 56°, Propylaldehyd: 49°. Man ersieht daraus, dafs man aus den Kpp. im allgemeinen nicht auf die Verbrennungswärme schliefsen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1045 bis 1049. 17/4.*].) HESSE.

W. A. Tilden, *Über die spezifische Wärme von Metallen und die Beziehung von spezifischer Wärme zu Atomgewicht*. Zwischen 15 u. 100° sind die spezifischen Wärmen für:

Au	Pt	Cu	Fe	Co	Ni
0,030 35	0,031 47	0,092 32	0,109 83	0,103 03	0,108 42.

Zwischen +15 und —78,4° sind die spezifischen Wärmen von Kobalt u. Nickel 0,0939 und 0,0975. Zwischen —78,4 und —182,4° sind sie 0,0712 und 0,0719. Die spezifischen Wärmen sinken also bei fallender Temperatur u. rücken dabei einander näher. Nach dem DULONG-PETIT'schen Gesetze sollten sie auch bei höherer Temperatur gleich sein. Beim Silber, Kupfer, Eisen u. Aluminium ist die Abnahme der spezifischen Wärme mit der Temperatur viel kleiner. (Proc. Royal Soc. London **66**. 244—47. [8/3.*].) BODLÄNDER.

G. Rosset, *Untersuchung über die Tropfmethode der Bestimmung von Molekulargewichten*. SENTIS hat (Journ. de Physique **1897**. 183) darauf hingewiesen, dafs die Oberflächenspannung von wss. Lsgg. sich proportional der Anzahl von Molekülen Wasser, die durch die gleiche Anzahl Molekül Salz ersetzt sind, ändert. Der Vf. wählt zur Bestimmung der Oberflächenspannung die von DUCLAUX eingeführte Methode der Wägung der Tropfen, die sich an einer Oberfläche von bestimmter Gröfse bilden. Es wurde die Angabe von SENTIS nur an Lsgg. von Chlornatrium zwischen 0 und 30°/$_0$ geprüft, wobei sich eine Bestätigung der Formel bis zu Konzentrationen von 20°/$_0$ ergab. Auch der Einflufs des Druckes auf die Geschwindigkeit der Tropfenbildung und auf das Tropfengewicht wurde untersucht. (Bull. Soc. Chim. Paris **23**. 245—50. [9/3.*] Collège de France.) BODLÄNDER.

A. Debierne, *Über ein neues radioaktives Element, das Actinium*. Wie der Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 593; C. **99**. II. 1003) mitgeteilt hat, hat er aus Pechblende neben Radium und Polonium eine neue radioaktive Substanz abgeschieden. Die Abscheidung erfolgte durch solche Rkk., durch die Thor gefällt wird, nämlich durch Thiosulfat, durch saures Fluorkalium, durch Wasserstoffsuperoxyd, und bei der B. eines Nd. von Bariumsulfat. Die Substanz besteht auch gröfstenteils aus Thorium. Versetzt man seine Lsg. mit einem Barium- oder Wismutsalz, so kann man durch Ammoniak oder Schwefelwasserstoff diese Metalle fällen, ohne dafs sie dadurch aktive Substanz mitreifsen. Dadurch unterscheidet sich diese vom Radium u. vom Polonium. Das *Actinium* ist photographisch wirksam, macht die Luft leitend und erregt die Fluoreszenz von Bariumplatincyanür. Durch ein

magnetisches Feld werden die Strahlen in demselben Sinne abgelenkt, wie die Radium- u. Kathodenstrahlen. Das Actinium induziert auch in anderen Körpern permanente Aktivität. Es ist wahrscheinlich, daſs die von RUTHERFORD (S. 706) beobachtete Aktivität des Thoriums von einer Beimengung des Actiniums herrührt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 906—8. [2/4.*].) BODLÄNDER.

Charles Touren, *Löslichkeit eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Jon.* — Um die Geltung des Gesetzes von NERNST über die Beeinflussung der Löslichkeit gleichioniger Salze auch an konzentrierteren Lsgg. zu prüfen, hat Vf. die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Chlorkalium und Kaliumnitrat und von Bromkalium u. Kaliumnitrat untersucht. Äquivalente Mengen von Chorkalium und Bromkalium erniedrigen die Löslichkeit des Kaliumnitrats gleich stark. Daraus schlieſst der Vf., daſs auch bei hohen Konzentrationen Chlorkalium und Bromkalium in äquivalenten Lsgg. gleich stark dissociiert sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 908—11. [2/4.*].) BODLÄNDER.

Paul Rohland, *Über einige Reaktionen in Wasser und Aceton.* Im Anschluſs an die frühere Mitteilung (Z. anorg. Ch. **18**. 322; C. **99**. I. 232) bespricht der Vf. einige Rkk. von Kadmium-, Cupri- und Merkurisalzen und von Alkalisilikaten in Aceton. Es scheint, daſs in Aceton gewisse Rkk., die in W. schnell verlaufen, erst nach einer längeren Zeit beendet sind. (Chem.-Z. **24**. 312—14. 11/4.) BODLÄNDER.

Robert Hard Bradbury, *Racemismus.* Es wird eine historische und kritische Besprechung des Gebietes gegeben. (Journ. Franklin Inst. **149**. 299—314.) BODL.

P. Duhem, *Über die Abgabe und Aufnahme von Wasserdampf durch kolloidale Stoffe.* Der Vf. giebt eine mathematische Behandlung von Vorgängen, die mit Nachwirkungserscheinungen verknüpft sind, u. wendet die Ergebnisse speziell auf die von VAN BEMMELEN sehr eingehend untersuchten Verhältnisse bez. der Aufnahme und Abgabe von Wasserdampf durch Kolloide (Z. anorg. Ch. **13**. 233; **18**. 14. 98; C. **98**. II. 1161; Z. anorg. Ch. **20**. 185; C. **99**. I. 1149) an. Eine auszugsweise Mitteilung des Inhaltes ist unmöglich; der Vf. giebt jedoch an, daſs die Befunde von VAN BEMMELEN nach seinen Prinzipien vollkommen verständlich sind. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 65—122. 19/4. [15/9. 1899.] Cabrespine.) BÖTTGER.

J. A. Emery und **F. K. Cameron**, *Gefrierpunktskurve von Wasser, welches Chlorwasserstoff und Phenol enthält.* Die Ergebnisse der Verss., die von der gebräuchlichen Arbeitsweise nicht wesentlich abweichen, sind: Der Gefrierpunkt von W., welches in bezug auf Phenol gesättigt ist, liegt bei —1,179° C. — Die Gefrierpunktskurve für wss. Lsgg. von Chlorwasserstoff und ebenso die für wss. Lsgg. von Chlorwasserstoff, welche mit Phenol gesättigt sind, ist eine gerade Linie. — Die beiden Linien sind parallel, d. h. die Erniedrigung des Gefrierpunktes von W. durch Chlorwasserstoff und Phenol ist unter den beobachteten Umständen eine additive Eigenschaft. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 130—34. 19/4. Washington. Biochemic. Laboratory. U. S. Department of Agriculture.) BÖTTGER.

Karl Koelichen, *Die chemische Dynamik der Acetonkondensation.* In Ggw. von Alkalien erleidet Aceton eine Kontraktion, die von der B. des Diacetonalkohols bedingt ist, die nach der Gleichung erfolgt:

$$2CH_3\cdot CO\cdot CH_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH.$$

Es konnte der Verlauf dieser Rk. dilatometrisch verfolgt werden. Kp. des Diacetonalkohols ist 164—166°; das Molekulargewicht wurde kryoskopisch bestimmt, D^0. ist 0,9555, D^{25}. 0,9306, D^{25}. des Acetons 0,7863, also um etwa 16 % geringer. Die Kondensation des Acetons verläuft nicht vollständig, sondern nur bis zu einem Gleich-

gewicht. Das Gleichgewicht ist unabhängig von der Menge und der Art des als Katalysator wirkenden Alkalis. Wenn man in den sehr konzentrierten Gemischen von Aceton mit Alkali die Konzentrationen des Acetons und Diacetonalkohols als den aktiven MM. proportional ansieht und den Ausdruck (Alkohol) : $(Aceton)^2$ bildet, so ergiebt sich keine Konstanz, weil eben die angenommene Proportionalität nicht besteht. Der allgemeine Gang der Verschiebung des Gleichgewichtes bei steigender Verdünnung entspricht aber qualitativ den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes. Je tiefer die Temperatur ist, um so mehr nimmt die Menge des Diacetonylalkohols beim Gleichgewicht zu.

Sowohl die Geschwindigkeit der Kondensation des Acetons als die der Spaltung des Diacetonylalkohols wird durch Hydroxylionen katalytisch beschleunigt. In verd. wss. Lsg. ist die Spaltung des Alkohols nahezu vollständig. Der Verlauf entspricht der Formel für eine Rk. erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante ist bei Ggw. starker Alkalien nahezu der Konzentration der Hydroxylionen proportional. Diese Proportionalität besteht nicht bei schwachen Ionen; es scheint, daſs hierbei sekundäre Vorgänge eintreten, die auch durch Anomalien der Leitfähigkeit nachgewiesen wurden. Durch Neutralsalze wird die katalytische Wirkung der Hydroxylgruppen teils erhöht, teils erniedrigt. (Z. physik. Ch. **33**. 129—77. 17/4. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) Bodländer.

R. Gahl, *Studien zur Theorie der Dampfdrucke.* Es werden vom Vf. auf thermodynamischem Wege die Beziehungen abgeleitet, welche für die Lsg. eines flüchtigen Stoffes bestehen zwischen der Dampfspannung des Lösungsmittels und der Dampfspannung des gel. Stoffes. Zur Prüfung der Formel werden die Partialspannungen des *Chlorwasserstoffs* über verd. Lsgg. von Salzsäure bestimmt. Die hierfür angewandte Methode beruht darauf, daſs elektrolytisch entwickeltes Knallgas durch die Fl. und darauf durch W. geleitet wurde. Die Gasmenge ergab sich aus dem angewandten Strom, das übergeführte Chlorwasserstoffgas aus der Zunahme der Leitfähigkeit des Wassers, welches den Chlorwasserstoff absorbierte. Besondere Vorsichtsmaſsregeln muſsten getroffen werden, um die Kondensation des Chlorwasserstoffs auf dem Wege zwischen Salzsäure und W. zu verhindern. Es gelang, die Methode so zu gestalten, daſs noch Drucke bis herab zu 0,001 mm Quecksilber gemessen werden konnten, ohne daſs damit die Grenze der Meſsbarkeit erreicht wäre. Die gefundenen Werte für die Partialspannung des Chlorwasserstoffs stimmen gut überein mit den Werten, die sich nach der thermodynamischen Formel — ohne Benutzung der Dissociationstheorie — aus den Wasserdampfdrucken derselben Lsgg. ergeben. Die letzteren wurden aus den Roloff'schen Werten für die Gefrierpunktserniedrigung berechnet. — Es wird dargelegt, welcher Zusammenhang zwischen der Partialspannung des Chlorwasserstoffs über einer Chlorammoniumlsg. u. der Ammoniakspannung über derselben Lsg. besteht, und wie sich daraus die Erscheinungen bei der Dest. der Salmiaklsgg. ergeben. Ähnliche Gleichungen bestehen überhaupt zwischen den Dampfspannungen von Lsgg. oder Gemischen zweier unabhängigen Bestandteile oder von drei unabhängigen Bestandteilen, sowie noch eine weitere Bedingung erfüllt ist. Es werden die Hydrate der Schwefelsäure, die stufenweise Dissociation krystallwasserhaltiger Salze und konzentrierte Salmiaklsgg. als Beispiele diskutiert. (Z. physik. Ch. **33**. 178—214. 17/4. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) Bodländer.

M. Geiger, *Über die Schnelligkeit des Angriffs der Säuren in organischen Lösungsmitteln.* Die vom Vf. studierten einbasischen SS., Halogenwasserstoffsäuren und Salpetersäure, verhalten sich in methylalkoh. Lsg. wie schwache SS. Äquimolekulare Lsgg. derselben in Methylalkohol greifen Carbonate mit derselben Schnelligkeit an, wie ja auch ihre molekulare Leitfähigkeit in Methylalkohol von Carrara fast identisch gefunden wurde. Schwefelsäure zeigte in methylalkoh. Lsg.

keine Wirkung auf Carbonate; ebenso verhielten sich Ameisensäure, Essigsäure und die Chloressigsäuren. Danach spielt bei dieser Reaktionsfähigkeit der Grad der Dissociation der SS. im Lösungsmittel eine grofse Rolle. Auf Metalle, wie Zink, Magnesium, wirken anscheinend die SS. in den verschiedensten Lösungsmitteln im allgemeinen höchst energisch. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 225—33. 31/3. [Juli 1899.] Padua Allgem. chem. Univ.-Inst.) Roth.

L. Ferretto, *Kritische Temperaturen einiger organischer Schwefelverbindungen.* Vf. hat nach der Methode von Altschul (Z. physik. Ch. **11**. 577; C. **93**. II. 186) die kritischen Temperaturen verschiedener organischer Schwefelverbb. bestimmt, und enthält die folgende Tabelle die von ihm gefundenen Konstanten:

	Formel	Kp. t	Kritische Temperatur Θ	Differenz $\Theta - t$
Äthylsulfhydrat . .	C_2H_5SH	$Kp_{760,15}$. 37°	228°	191,8
Isoamylsulfhydrat .	$C_5H_{11}SH$	Kp_{760}. 129,5°	334° (?)	—
Methylsulfid . . .	$(CH_3)_2S$	$Kp_{755,41}$. 38°	231,2°	193,2
Äthylsulfid . . .	$(C_2H_5)_2S$	$Kp_{756,9}$. 92°	284,67°	192,67
Äthylmethylsulfid .	$(C_2H_5)(CH_3)S$	Kp_{763}. 66,5—67,5°	259,66°	193,16
Äthyldisulfid . . .	$(C_2H_5)_2S_2$	$Kp_{758,4}$. 153,6°	368,93°	—
Isoamylsulfid . . .	$(C_5H_{11})_2S$	Kp_{754}. 214°	391,25°	—
Allylsulfid	$(C_3H_5)_2S$	$Kp_{756,39}$. 138—139°	380,38°	—

Die Konstanten der letzten drei Sulfide wurden nach der Methode von Pawlewski aus ihren Gemischen mit Ä. berechnet. Zum Schlufs weist Vf. auf das konstante Verhältnis der kritischen Temperatur zum Kp. in den analogen Substanzen hin, worauf schon Pawlewski, sowie Guldberg aufmerksam gemacht haben, und vergleicht ferner die kritischen Temperaturen der schwefelhaltigen Verbb. mit denen der entsprechenden sauerstoffhaltigen Körper, wobei sich ebenfalls konstante Differenzen, für die Thioalkohole und AA. von —14 bis —16°, für die Sulfide und ÄÄ. von +91,96 bis +101,6°, ergaben. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 296—301. 31/3. [Oktober 1899.] Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) Roth.

Walter Noel Hartley und **James J. Dobbie**, *Spektrographische Studien über Tautomerie. Die Absorptionskurven der Dibenzoylbernsteinsäureester.* (J. Chem. Soc. London **77**. 498—509. — C. **1900**. I. 750. Dublin. Royal College of Science.) Posner.

Walter Noel Hartley und **James J. Dobbie**, *Die Kurven der molekularen Schwingungen des Benzantialdoxims und Benzsynaldoxims.* (J. Chem. Soc. London **77**. 509—12. — C. **1900**. I. 750. Dublin. Royal College of Science.) Posner.

G. S. Newth, *Notiz über teilweise mischbare wässerige anorganische Lösungen.* Wenn starkes wss. Ammoniak (D. 0,880) zu einer gesättigten Lsg. von Kaliumcarbonat zugefügt wird und die Fll. zusammen geschüttelt werden, so scheiden sich zwei unterschiedliche Schichten ab, wie bei W. und Ä. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde gefunden, dafs die Kaliumcarbonatlsg. ca. 37% der Ammoniaklsg. löst, letztere dagegen etwa 6% der Kaliumcarbonatlsg. an Vol. Die Löslichkeit jeder Fl. in der anderen wächst mit der Temperatur. Die Kurven ihrer Löslichkeiten schneiden sich bei 43°, oberhalb welcher Temperatur die Lsgg. in allen Verhältnissen mischbar sind. Auch Zusatz von etwas W. erhöht die wechselseitige Löslichkeit. Mit 12,9% Wasserzusatz hören die getrennten Phasen über 10° zu existieren auf, während bei 18,1% Wasserzusatz die Fll. bei allen Temperaturen über 0° mischbar sind. Beim Abkühlen unter diese kritischen Temperaturen wird die klare Fl. sofort trübe und trennt sich in zwei Schichten. Bisher sind keine anderen wss. Lsgg. anorganischer Substanzen

gefunden worden, welche sich ähnlich verhalten; nur starke wss. Lsgg. von Trimethylamin und Triäthylamin verhalten sich gegen eine gesättigte Lsg. von Kaliumcarbonat ebenso. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 87. 11/4.) Posner.

G. S. Newth, *Die Verflüssigung eines Gases durch Selbstabkühlung. (Ein Vorlesungsexperiment.)* Das Prinzip der modernen Methode zur Herstellung von fl. Luft oder von fl. Sauerstoff durch die „Regenerativ"-Methode kann für Vorlesungszwecke vermittels Stickstoffoxydul dargestellt werden, indem die Spirale von dünnem Kupferrohr direkt in das Gefäfs mit Stickstoffoxydul angebracht und in ein Dewar'sches Vakuum-umkleidetes Probierrohr gebracht. Um den nötigen Druck in dem Stickstoffoxydulgefäfs zu erhalten, wird dasselbe in warmes W. von etwa 30° gehalten. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 87. 11/4.) Posner.

Organische Chemie.

George Druce Lander, *Alkylierung vermittelst trockenen Silberoxyds und Alkyljodide.* Durch Einw. von trockenem Silberoxyd und Jodäthyl auf Acetanilid entsteht *Äthyl-i-acetanilid*, $C_6H_5N:C(OC_2H_5)CH_3$. Farblose bewegliche Fl. Kp. 207—208°. Wird durch Mineralsäuren leicht in Anilin, Essigsäure und A. gespalten. Durch Erwärmen mit Anilin entsteht daraus *Diphenyläthenylamidin*, $C_6H_5N:C(NHC_6H_5)CH_3$, vom F. 131—132°. Äthylmalonat wird durch andauerndes Kochen mit einem Überschufs von Oxyd und Jodäthyl teilweise äthyliert; 32 g liefern etwa 8 g Äthyläthylmalonat. Die Einw. von Silberoxyd und Jodmethyl auf Salicylsäure ergab Methylmethoxybenzoat vom Kp. 245°. Die freie S. hatte den F. 99°. In folgenden Fällen kann auch Oxydation eintreten. Bei der Alkylierung von Benzoin wird ein Teil zu Benzaldehyd und Benzoësäure oxydiert und letztere dann alkyliert. Bei der Alkylierung von Acetessigester bildet sich, wenn das Jodid zu dem Gemisch des Esters und Oxyds zugefügt wird, eine kleine Menge eines hochsiedenden Oxydationsproduktes, wahrscheinlich Diacetylfumarsäureäthylester. Feine Nadeln aus Ä. vom F. 102—105°. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 90. 11/4.) Posner.

S. Brussow, *Untersuchung über die Bildungsgeschwindigkeit von Olefinen.* Vf. mifst auf Veranlassung von N. Menschutkin die Bildungsgeschwindigkeit von gasförmigen Olefinen bei der Einw. von alkoh. Alkali auf Monohalogenalkyle. Das Halogenalkyl, in solcher Menge, dafs theoretisch bei 0° 300 ccm gasförmigen Olefins entstehen sollten, befindet sich in einem Probierrohr, welches mit einem schräg aufwärts gerichteten Kühler verbunden ist, und dessen U-förmig umgebogenes Ende unter einen in W. umgestülpten und mit W. gefüllten Mefscylinder führt. Das Probierrohr ist mit einem weiteren gläsernen Heizmantel umgeben, in welchem Benzoldämpfe zirkulieren. Zum Halogenalkyl wird die doppelte theoretisch erforderliche Menge von doppeltnormalem 96 %ig. äthylalkoh. KOH gefügt. Als Anfangspunkt der Rk. nimmt Vf. den Moment, wo die ersten 10 ccm Gas im Mefsgefäfse sich befinden, und notiert die Sekundenzahl t für je 20 ccm. In allen Fällen wurde durch Titration die Vollständigkeit der Rk. erwiesen.

In folgendem Tabellenauszuge ist die Gesamtmenge des erhaltenen Olefins angegeben; es entsteht also nebenbei mehr oder weniger der entsprechende einfache Ä. Als Reaktionsgeschwindigkeit wählt Vf. den Ausdruck 20 ccm/t. Vf. stellt den Reaktionsverlauf graphisch dar, indem er die gebildete Olefinmenge und die dieser entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit als Abscissen nimmt. In den letzten beiden Dritteln folgt die Rk. dem Massengesetz. Die durch Verlängerung der Kurve erhaltene Anfangsgeschwindigkeit ist der erst später (weil die Reaktionsm. nicht sofort die Temperatur des Bzls. besitzt) erreichten Maximalgeschwindigkeit sehr nahe. Bei

jedem Vers. wurde von vornherein 2—2,5 g KJ, resp. NaJ zugefügt, da die successive erfolgende KJ-Bildung sonst einen unregelmäfsigen Reaktionsverlauf bedingte.

	Kubikzentimeter Olefin	Maximalgeschwindigkeit	Methylalkoh. KOH		Äthylalkoh. NaOH	
			Kubikzentimeter Olefin	Maximalgeschwindigkeit	Kubikzentimeter Olefin	Maximalgeschwindigkeit
$CH_3\cdot CH_2\cdot J$	54	0,83	—	—	—	—
$CH_3\cdot (CH_2)_2\cdot J$	122	1,00	—	—	—	—
$(CH_3)_2\cdot CHJ$	278	1,42	—	—	—	—
$(CH_3)_2\cdot CHBr$	192	0,33	—	—	—	—
$CH_3(CH_2)_3J$	117	0,5	—	—	—	—
$(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2J$ . . .	265	1,42	280	1,50	290	1,30
$(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2Br$ . . .	152	0,18	—	—	—	—
$(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2Cl$ . . .	52	0,05	—	—	—	—
$CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)HJ$ . .	290	2,32	300	2,20	303	1,50
$(CH_3)_3\cdot CJ$	245	4,00	240	10,00	253	5,00
$(CH_3)_3\cdot CBr$	258	2,50	—	—	—	—
$(CH_3)_3\cdot CCl$	160	0,60	—	—	—	—

Die Olefinbildung und die Reaktionsgeschwindigkeit sind nicht so sehr von der primären, sekundären oder tertiären Struktur des Halogenalkyls abhängig, als vielmehr, wie es Menschutkin für Amine (cf. die Citate C. **99**. I. 1060) dargelegt, von der Zahl und von der Entfernung der Seitenketten vom Halogen. Im selben Sinne verläuft die Rk. bei den Bromiden und Chloriden. Bei letzteren ist aufserdem die Olefinbildung gegenüber der Ätherbildung am geringsten. Den nicht wesentlichen Einflufs der Natur des Lösungsmittels und Alkalis zeigt der zweite Teil der Tabelle. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 7—28 u. 1 Tafel. 10/4. St. Petersburg. Univ.) Dauge.

Stephan Maximowitsch, *Über einen fünfwertigen Alkohol aus Methyldiallylcarbinol.* Bei der Oxydation von Methyldiallylcarbinol (13 g) in 1%iger wss. Lsg. mit $KMnO_4$ (30 g) erhält man den *Alkohol* $CH_2(OH)—CH(OH)—CH_2—C(CH_3(OH)—CH_2—CH(OH)—CH_2(OH)$ als dickflüssigen, süfsen Sirup. Derselbe kann nur schwierig durch wiederholtes Lösen in A. u. Fällen mit Ä. gereinigt werden. Beim Acetylieren entsteht das Tetracetat mit einer kleinen Beimengung des Pentacetats, was vom Vf. durch die tertiäre Lage der einen Hydroxylgruppe erklärt wird, deren Wasserstoffatom, wie bekannt, nur schwierig durch ein Säureradikal zu ersetzen ist. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 61—65. 12/4. [14/12. 1899.] Kasan. Univ.-Lab.) Lutz.

J. A. Le Bel, *Asymmetrischer Stickstoff.* Die Mifserfolge Marckwald's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 560. 3508; C. **99**. I. 842; **1900**. I. 283) bei Spaltungsverss. mit seinem *Methyläthylpropylisobutylammoniumchlorid*, $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)N\cdot Cl$, führt der Vf. darauf zurück, dafs Marckwald die Radikale in anderer Reihenfolge eingeführt hat als er, u. so im wesentlichen das schwerer spaltbare β-Chlorid erhalten hat. Auf letzteren Umstand deuten Kontrollverss. des Vf.'s und die Thatsache hin, dafs Marckwald den F. des Pt-Salzes bei 236° fand, während Le Bel für das Salz des β-Isomeren 233° (unkorr.) angegeben hat. — Die beiden Chloride unterscheiden sich wie folgt: Die Doppelsalze von α sind löslicher als die von β. — Das α-Chlorid wird durch Pilze viel leichter verzehrt, als das β-Isomere. — Bei der Einw. von Penicillium bleibt von α der linksdrehende, von β der rechtsdrehende Antipode übrig. — Beim Zufügen von Salzsäure zu einer gemischten Lsg. von α- u. β-Chlorid wird das α-Chlorid racemisiert, während das β-Chlorid rechtsdrehend bleibt. — Die Drehung, welche der Vf. nach Einw. des Pilzes auf die Lsgg. fand, mufs von asymm.

Stickstoff herrühren; ein asymm. C-Atom hätte sich bei dem gesättigten Charakter des Chlorids nur durch Oxydation, z. B. der Isobutylgruppe, bilden können; eine derartige Wirkung der Pilze ist aber noch niemals konstatiert worden. — Die chemische Isomerie der beiden Chloride zeigt sich am deutlichsten in den krystallographischen Eigenschaften der Pt-Salze: Das α-Salz ist streng monosymmetrisch, das β-Salz dagegen bildet Oktaëder, die sehr regelmäſsig aussehen, in der That aber orthorhombisch mit dem Axenverhältnis = 0,996 : 1 : 0,992 sind; die Doppelbrechung der Oktaëder, die in charakteristischer Weise aus drei verschiedenen Krystallen bestehen, ist mit guten Nikols deutlich sichtbar. — Zu gunsten des Vorliegens von asymm. Stickstoff spricht auch der Umstand, daſs das aktive Chlorid schon bei sehr gelinden chemischen Eingriffen, wie der Umsetzung mit Ag_2O in der Kälte, Überführen in das $PtCl_4$- oder $HgCl_2$-Doppelsalz, sein Drehungsvermögen einbüſst, also unter Bedingungen, unter welchen asymm. Kohlenstoffverbb. dies sicherlich nicht thun würden.

Bei der *Anlage von Pilzkulturen* muſs man folgendes beachten: Zuerst ist der Prozentgehalt der Lsg. zu ermitteln, bei welchem der Pilz am besten gedeiht; hierbei ist zu bemerken, daſs der Pilz sich häufig gut entwickelt, ohne die zu spaltende Substanz anzugreifen; aus einem derartigen Verlauf des Vers. ist daher nicht zu schlieſsen, daſs die zu prüfende Verb. überhaupt nicht spaltbar sei. — Gegen empyreumatische und aldehydartige Körper sind die Pilze äuſserst empfindlich; bei der Darst. des Materials müssen also alle Operationen vermieden werden, bei welchen Oxydationen eintreten können; $PbCl_2$ ist unschädlich, AgCl ist nur mit Vorsicht u. $HgCl_2$ niemals anzuwenden; den Lsgg. wird so viel HCl zugefügt, daſs sie eben auf Lakmus sauer reagieren. Die Pilze kultiviert man auf Fruchtsäften bei 15—20°; als Nährmittel verwendet Vf. Liebig'schen Fleischextrakt. — Die Ursache des Zugrundegehens der Kulturen liegt häufig in einer Pilzkrankheit, welche durch parasitäre Bakterien hervorgerufen wird; besser als die Anwendung der von Tauret empfohlenen Silberblättchen führt in solchen Fällen die Filtration der grau gewordenen Kultur mit Tierkohle und zerriebenem Thon, sowie die Anlage einer neuen Kultur, nach Zusatz von etwas Fleischextrakt, zum Ziel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1003 bis 1006. 23/4. [17/3.] Paris.) Stelzner.

Arthur Lachman, *Über das Diäthylhydroxylamin.* Wie der Vf. bereits (Amer. Chem. J. **21**. 433; C. **99**. II. 110) mitgeteilt hat, vereinigen sich *Diphenylnitrosamin*, $(C_6H_5)_2N\cdot NO$, u. Zinkäthyl unter starker Wärmeentw. zu einer Doppelverb., welche von W. in Diphenylamin, Diäthylhydroxylamin und $Zn(OH)_2$ zerlegt wird:

$$(C_6H_5)_2N\cdot\begin{array}{c}C_2H_5\\ |\\ N<\begin{array}{l}Zn\\ |\\ O\end{array}\\ |\\ C_2H_5\end{array} + 2H_2O = (C_6H_5)_2NH + \begin{array}{c}C_2H_5\\ |\\ N\cdot OH\\ |\\ C_2H_5\end{array} + Zn(OH)_2.$$

Diese Rk. ist in verschiedener Hinsicht ohne Analogie: Die Einführung zweier Alkylgruppen, welche bei Zinkäthylsynthesen — z. B. der Darst. tertiärer Alkohole aus Säurechloriden — immer zwei Mol.-Gew. $Zn(C_2H_5)_2$ erfordert, erfolgt hier schon bei Anwendung von nur einem Mol.-Gew. der metallorganischen Verb., u. die Zerlegung des Additionsprod. durch W. geht hier auffälligerweise ohne Gasentw. von statten. Eine Erklärung dieser Besonderheiten lieſs sich nicht finden; eine eigentümliche Wirkung der Nitrosogruppe kann hier nicht die Ursache sein, denn Dimethyl- und Diäthylnitrosamin reagieren mit Zinkäthyl in der Kälte gar nicht, beim Erwärmen in Ä. nur unter Zers., aus Nitrosobenzol u. $Zn(C_2H_5)_2$ entsteht nur Monoäthylanilin (neben Phenylhydroxylamin und Azoxybenzol als Hauptprodd.) und freies NO liefert mit $Zn(C_2H_5)_2$ nach W. Traube das Nitrosoäthylhydroxylamin, $C_2H_5\cdot N(NO)\cdot OH$ (Frank-

LAND's „Dinitroäthylsäure"). — Nach den ausführlichen Vorschriften, welche der Vf. zur Darst. des Nitrosodiphenylamins und zu dessen Vereinigung mit Zinkäthyl giebt, wird das *Diäthylhydroxylamin*, $(C_2H_5)_2N \cdot OH$, (vgl. DUNSTAN, GOULDING, J. Chem. Soc. London **75**. 792. 1004; C. **99**. II. 1024, sowie R. WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 159; C. **1900**. I. 454) zu 30% der Theorie erhalten. Der Vf. beschreibt diese Verb. als farbloses Öl von aromatischem Geruch; $D^{15}{}_{15}$. 0,8784; Kp_{15}. 47—49°; Kp_{100}. 79—80°; Kp_{750}. 130—135° unter Zers.; äufserst flüchtig, auch mit Ätherdämpfen; ll. in W., A., Ä., Chlf., Bzl.; swl. in Lg.; in zugeschm. Röhren gut haltbar; nur schwach basisch; fällt Pb-, Cu-, Zn- und Al-Salze, dagegen nicht Mg-, Co- und Ni-Salze; reduziert $K_2Cr_2O_7$, $AgNO_3$, $KMnO_4$, Cu-Salze (zu Oxydul), FEHLING'sche Lsg. und $HgCl_2$ (zu Calomel und Metall); vereinigt sich mit HCl-Gas zu krystallinischen, unscharf bei 55—65° schm. Schuppen eines äufserst zerfliefslichen Chlorhydrats, $C_4H_{11}ON \cdot HCl$, das sehr leicht Salzsäure abgiebt. — Mit Jodäthyl tritt das Diäthylhydroxylamin bei mehrtägigem Stehen in der Kälte u. im Dunkeln zum *Triäthylhydroxylammoniumjodid*, $(C_2H_5)_3N(OH) \cdot J$, zusammen; zugespitzte Nadeln, die bei etwa 40° erweichen und bei 75° unter Jodabscheidung schm.; äufserst ll. in W., A., Chlf.; unl. in Bzl., Ä., Lg.; äufserst hygroskopisch; zerfällt beim Erwärmen der stark sauer reagierenden wss. Lsg. nach der Gleichung:

$$2(C_2H_5)_3N(OH) \cdot J = (C_2H_5)_3N + (C_2H_5)_3N:O + J_2 + H_2O;$$

durch Reduktion mit Zinkstaub u. Eg. entsteht *Triäthylamin*. — Nach dem Verf. von DUNSTAN und GOULDING liefs sich das Jodid in *Triäthylaminoxyd* (*Triäthyloxamin*), $(C_2H_5)_3N:O$, umwandeln. Der Vf. erhielt diese Substanz, welche anscheinend mit der Verb. von BEWAD isomer ist (vergl. das folgende Ref.), als Öl; nicht flüchtig; zers. beim Erhitzen; sll. in W.; swl. in Chlf.; unl. in Ä.; reduziert FEHLING'sche Lsg. erst beim Kochen. — Pt-Salz, $(C_6H_{15}ON)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Orange, durchsichtige und anscheinend monokline Prismen aus W., die bei zweiwöchigem Stehen über $CaCl_2$ wasserfrei wurden. (Ber. Dtsch chem. Ges. **33**. 1022—30. 23/4. [30/3.] Chem. Lab. der University of Oregon. Eugene.) STELZNER.

Arthur Lachman, *Über das Bewad'sche Triäthylaminoxyd.* Die Verb., deren merkwürdige Isomerie mit der Base aus Triäthylhydroxylammoniumjodid (vergl. das vorstehende Ref.) noch aufzuklären bleibt, erhält man mit besserer Ausbeute als nach dem Verf. von BEWAD (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20**. 125; Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. Ref. 479; **22**. Ref. 250), wenn man auf 1 Mol. *Nitroäthan* 2 Mol. *Zinkäthyl* verwendet und wie folgt arbeitet: In einen mit CO_2 gefüllten Halbliterkolben giebt man 150 g $Zn(C_2H_5)_2$ und 200 ccm Ä., welcher nach SQUIBB mittels $CaCl_2$ völlig entwässert wurde; nach dem Eintragen von 46 g Nitroäthan verschliefst man das Gefäfs mit Korkstopfen u. Steigrohr, läfst dasselbe über Nacht in W. stehen u. bewahrt es dann noch 14—16 Tage an einem dunklen, kühlen Ort auf, bis die anfangs gelbe Fl. farblos geworden ist; dann mischt man 300 ccm Ä. hinzu u. giefst den Kolbeninhalt langsam, unter tüchtigem Umrühren und Abkühlen, in eine Lsg. von 250 g Ammoniumsulfat, 100 ccm Ammoniak u. 500 ccm W. ein. [Eine derartige Lsg., in welcher das Zinkäthyl nicht zu lebhaft zers. u. das $Zn(OH)_2$ sofort gel. wird, ist bei Zinkäthylsynthesen in allen den Fällen mit Vorteil zu verwenden, in welchen das Prod. in W. nicht gar zu leicht l. ist und von NH_3 nicht angegriffen wird.] Die Fl. wird mehrmals ausgeäthert; dem Ä., welcher noch ca. 7 g zurückgewinnbares Nitroäthan enthält, entzieht man die Basen durch Salzsäure u. bringt dann die salzsaure Lsg. auf dem Wasserbad zur Trockne. [Unterläfst man letzteres, so mischt sich der Base ein Körper bei, welcher bei der Dest. — anscheinend durch katalytische Wirkung — den Zerfall des Oxyds in Triäthylamin u. hochsdd. Prodd. veranlafst.] Aus dem dunkelgefärbten Chlorhydrat wird die Base durch starke Natronlauge abgeschieden; nach den Trocknen der äther. Lsg. mit K_2CO_3 oder KOH destilliert man den

Ä. — wegen der Flüchtigkeit der Base, sehr vorsichtig — ab und fraktioniert den Rückstand 2—3-mal. Ausbeute: etwa 30 g. Das so gewonnene Triäthylaminoxyd (Kp_{758}. 157—158°) vereinigte sich mit Salzsäure zu einem Chlorhydrat, das sich in Prismen abschied, aber ungemein zerfließlich war. — Mit Jodmethyl gab die Base ein Additionsprod., $(C_2H_5)_3N(OCH_3)\cdot J$, welches leicht in $(C_2H_5)_3N\cdot HJ + CH_2O$, bezw. $(C_2H_5)_3N(CH_3)\cdot J + J_2 + C_2H_6O$ (?) zerfiel [vgl. die analogen Beobachtungen von BAMBERGER und TSCHIRNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1882; C. **99**. II. 291) beim Dimethylanilinoxyd]. — Bei 7-stündigem Erhitzen der Base mit Anilin und Phenylhydrazin auf 170° trat keine Rk. ein. — Die wss. Lsg. des Chlorhydrats zeigte folgendes Verhalten: Sie reduzierte FEHLING'sche Lsg., $K_2Cr_2O_7$ u. $KMnO_4$ sofort, $AgNO_3$ beim Erwärmen unter Spiegelbildung, $SnCl_2$ in alkal. Lsg. nur schwach und HJ bei kurzem Kochen gar nicht; $FeCl_3$ und $HgCl_2$ waren ohne Einw., Bromwasser wurde sofort entfärbt; $NaNO_2$ entwickelte Stickoxyd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1030—34. 23/4. [März.] Chem. Lab. der University of Oregon. Eugene.) STELZNER.

Arthur Lachman, *Über das fünfwertige Stickstoffatom.* Während WEDEKIND in seiner Broschüre: „Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs" (Leipzig, 1899) sich vorwiegend mit dem Problem der Raumerfüllung um das fünfwertige N-Atom beschäftigt, teilt der Vf. in der vorliegenden Arbeit die von ihm gesammelten Erfahrungen mit, welche auf das Zustandekommen, die Existenzfähigkeit, die relative Beständigkeit etc. der Verbindungen mit pentavalentem N Bezug haben. — Wie er früher (Amer. Chem. J. **18**. 372; C. **96**. II. 24) bereits bei seinen Versuchen zur Darstellung des Pentaäthylstickstoffs, $N(C_2H_5)_5$, hervorgehoben hat, sind Körper, die an einem N-Atom fünf gleiche Radikale enthalten, nicht darstellbar; ferner haben sich WEDEKIND (l. c., S. 31) und ASCHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 922; C. **99**. I. 1108) vergeblich bemüht, zwei fünfwertige N-Atome direkt mit einander zu vereinigen. Es scheint demnach, als ob zur Erlangung der Fünfwertigkeit dem N-Atom Gelegenheit gegeben werden muſs, sich mit 1 oder 2 Radikalen zu verbinden, welche von chemisch entgegengesetztem Charakter sein müssen, wie die übrigen. — Es hat sich des weiteren gezeigt, daſs höhere Temperaturen der Fünfwertigkeit des Stickstoffs entgegen wirken; doch kommt es hier viel auf die Natur der einzelnen Substituenten an: Tetramethylammoniumhydroxyd zerfällt schon bei Wasserbadtemperatur, das Jodid dagegen erst oberhalb 360° in Trimethylamin und Methylalkohol, bezw. Jodmethyl. Die *Nitrite* sekundärer Fettbasen geben äuſserst leicht W. ab unter B. von *Nitrosaminen*; bei den Nitriten tertiärer Basen ist die Tendenz zur Nitrosaminbildung sogar so groſs, daſs zur Ermöglichung der B. derartiger Substanzen Alkylgruppen abgespalten werden:

$$(C_2H_5)_3N\cdot HNO_2 = (C_2H_5)_2N\cdot NO + C_2H_4 + H_2O.$$

Allerdings tritt letztere Rk. erst bei 80—100° ein, während Diäthylnitrosamin nur eine geringe Erwärmung und Diphenylnitrosamin nur eine Temperatur von 0° zu seiner B. erfordert. Stereochemische Einflüsse machen sich hier ebenfalls geltend: Diisopropylaminnitrit ist im Verhältnis zum Dipropylaminnitrit auffallend beständig. — Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs mit zwei negativen Radikalen zerfallen ebenfalls mehr oder weniger leicht: Die Chlorhydrate des Dimethyl- und Diäthylnitrosamins spalten sich bei 60° glatt in freie Base und Nitrosylchlorid:

$$R_2N(NO)\cdot HCl = R_2NH + NO\cdot Cl;$$

beim Diphenylnitrosaminchlorhydrat tritt diese Rk. sogar schon bei 0° ein. Aus dem so leicht erfolgenden Zerfall des Additionsprod. aus Diphenylnitrosamin u. Zinkäthyl (vgl. die beiden voranstehenden Reff.), bezw. des aus diesem unter dem Einfluſs des W. wohl zuerst hervorgehenden Hydroxyds;

$$(C_6H_5)_2N\cdot\underset{C_2H_5}{\overset{C_2H_5}{N}}{<}^{Zn}_{O} \longrightarrow (C_6H_5)_2N\cdot\underset{C_2H_5}{\overset{C_2H_5}{N}}{<}^{H}_{HO} \longrightarrow (C_6H_5)_2NH + \underset{C_2H_5}{\overset{C_2H_5}{N}}\cdot OH,$$

ist des weiteren zu schliefsen, dafs das fünfwertige N-Atom auch keine Neigung zeigt, sich mit einem dreiwertigen N-Atom zu verbinden. — Aus dem angeführten Verhalten des Nitrite und der Nitrosaminchlorhydrate ergiebt sich auch, dafs der Gegensatz zwischen den 3, bezw. 2 verschiedenen Substituenten des fünfwertigen N-Atoms wohl vorhanden sein, sich aber in engen Grenzen bewegen mufs, wenn nicht Verminderung der Valenz eintreten soll.

Die *Aminoxyde*, die einzigen Stickstoffsauerstoffverbb., welche sicher ein fünfwertiges N-Atom enthalten, zers. sich beim Erhitzen in drei verschiedenen Richtungen unter B. von Derivaten des dreiwertigen Stickstoffs:

1.	$C_5H_{10}N(CH_3):O$	=	$C_5H_{10}N(CH_3)$	+	O[1])
	N-Methylpiperidinoxyd	=	N-Methylpiperidin	+	Sauerstoff.
2.	$(C_2H_5)_3N:O$	=	$(C_2H_5)_2NH$	+	C_2H_4O[2])
	Triäthylaminoxyd	=	Diäthylamin	+	Acetaldehyd.
3.	$(C_3H_7)_3N:O$	=	$(C_3H_7)_2N\cdot OH$	+	C_3H_6[3])
	Tripropylaminoxyd	=	Dipropylhydroxylamin	+	Propylen.

[1]) Wernick, Wolffenstein, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1553; C. **98**. II. 356. — [2]) Dunstan, Goulding, J. Chem. Soc. London **75**. 792; C. **99**. II. 1024. — [3]) Mamlock, Wolffenstein, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 159; C. **1900**. I. 454.

Charakteristisch für diese Verbb. ist ihre Fähigkeit, mit Jodmethyl, schwefliger und salpetriger S. Additionsprodd. zu liefern, welche zwei negative Substituenten an einem fünfwertigen N-Atom enthalten und deshalb äufsert leicht zerfallen (Bamberger, Tschirner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1882; C. **99**. II. 291). — Für die *Nitrokörper* liegen die beiden Strukturmöglichkeiten $R.N^{III}{<}^{O}_{O}$ (mit Bindung der beiden O) und $R\cdot N^{V}{<}^{O}_{O}$ vor; nach dem Verhalten gegen Zinkäthyl schliefst der Vf. (Amer. Chem. J. **21**. 440; C. **99**. II. 110), dafs ersterer Typus beim Nitrobenzol, letzterer beim Nitroäthan realisiert ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1035—40. 23/4. [März.] Chem. Lab. der University of Oregon. Eugene.) Stelzner.

Henry Rondel Le Sueur, *Die Produkte der Einwirkung von geschmolzenem Kali auf Dihydroxystearinsäure.* Von den Prodd., die aus der Schmelze von Dihydroxystearinsäure (F. 130,5—131°) mit Kaliumhydrat bei niedriger Temperatur erhalten werden, wurden zwei SS. isoliert. Eine derselben ist eine zweibasische *Säure*, $C_{18}H_{34}O_5$, und krystallisiert aus Eg. in Aggregaten von langen flachen Nadeln vom F. 111—111,5°. — Silbersalz, $C_{18}H_{32}O_5Ag_2$. Weifser Nd. — Calciumsalz, krystallisiert mit $3H_2O$. — *Äthylester*, $C_{18}H_{32}O_5(C_2H_5)_2$. Hellgelbe ölige Fl. Kp_{30}. 269 bis 270°. Die andere *Säure*, $C_{18}H_{34}O_3$, krystallisiert aus verdünntem A. in kleinen Platten vom F. 78,5—79° und ist wahrscheinlich identisch mit der S., die Saytzeff (J. pr. Chem. **33**. 300) durch Dest. von Dihydroxystearinsäure unrein erhielt. Wird die Schmelze der Dihydroxystearinsäure bei höherer Temperatur ausgeführt, so sind die Prodd. Azelaïnsäure, Pelargonsäure und ein Öl vom Kp_{60}. 280—300°. Vf. will die verschiedenen Prodd. der Einw. schmelzenden Kalis auf die Dihydroxystearinsäuren (aus Oleïn- und Elaïdinsäuren) untersuchen und überhaupt die Einw. schmelzenden Alkalis auf hydroxylierte Fettsäuren studieren. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 91. 11/4.) Posner.

Aristarch Pokrowski, *Über die β-Methyläthyläthylenmilchsäure u. die β-Methyläthylakrylsäure.* Durch Oxydation des Allylmethyläthylcarbinols (20 g) mit $KMnO_4$ (83 g) in $2^1/_2$%iger Lsg. erhält man die *β-Methyläthyläthylenmilchsäure*, C_2H_5—$C(OH)(CH_3)$—CH_2—COOH, als sirupöse Fl. Zur näheren Unters. wurde das ll., nicht krystallisierende Calcium- u. Bariumsalz, ferner das in W. wl., krystallisierende Zinksalz und Silbersalz, weiter das gummiartige Bleisalz und das ll., krystallinische Kupfersalz hergestellt. Wird dieser S. durch H_2SO_4 W. entzogen, so resultiert die *β-Methyläthylakrylsäure*, $C_2H_5(CH_3)\cdot C$=CH—COOH, in geringer Ausbeute, da neben dieser Rk. wahrscheinlich Laktonbildung vor sich geht (?). (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 65—69. 12/4. Kasan. Univ.-Lab.) Lutz.

S. Talanzew, *Über die β-Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure.* Durch Oxydation des Allylmethyltertiärbutylcarbinols (20 g) mit $KMnO_4$ (60 g) in sehr verdünnter gekühlter Lsg. gewinnt man die *β-Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_4H_9}{>}C\cdot OH$—$CH_2$—COOH. Sie wird durch das Silbersalz gereinigt und hat einen F. 72—73°. Monokline (Wulf) Tafeln. Das Natriumsalz wird aus der alkoh. Lsg. der Säure durch Sättigen mit trockenem Na_2CO_3 erhalten; kleine Krystalle. — Ähnlich wird aus wss. Lsg. das Calciumsalz hergestellt. — Aus alkoh. Lösung wurde durch Sättigen mit $MgCO_3$ auch das neutrale Magnesiumsalz erhalten. — Wird das Natriumsalz mit $AgNO_3$ in wss. Lsg. versetzt, so erhält man das wl. Silbersalz in nadelförmigen Krystallen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 69—72. 12/4. Kasan. Univ.-Lab.) Lutz.

Arthur William Crossley, *Die Einwirkung von Mesityloxyd auf Natriummalonsäureäthylester.* Bei der Kondensation von Mesityloxyd mit Natriummalonsäureäthylester wird *Trimethyldihydroresorcylsäureäthylester*, $C_{12}H_{18}O_4$, erhalten, der sich aus einem Gemisch von PAe. und Chlf. als mikrokrystallinisches Pulver vom F. 94° abscheidet. Bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge liefert er *Trimethyldihydroresorcin*, $(CH_3)_2\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CO}{CH_2\text{———}CO}{>}CH_2$, das in Nadeln vom F. 99,5—100° krystallisiert. Der *Äthyläther*, $C_{11}H_{18}O_2$, ist ein gelbes Öl vom Kp_{760}. 264—265°, das Silbersalz ein weißer, flockiger Nd. Durch Oxydation des Resorcins mit Natriumhypobromit wird es in eine *Säure*, $C_8H_{14}O_4$, verwandelt. F. 88°. Dieselbe ist wahrscheinlich *α-β-β*-Trimethylglutarsäure. Wird die Oxydation unterbrochen, bevor sie vollständig ist, so erhält man ein *Dibrom-* und ein *Monobromderivat.* Ersteres hat die Zus. $C_9H_{12}Br_2O_2$ und krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 112,5°, letzteres hat die Zus. $C_9H_{13}BrO_2$ und bildet glänzende Platten aus Bzl. vom F. 152° unter Zers. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 90—91. 11/4.) Posner.

J. Schlofsberg, *Zur Kenntnis einiger Racemkörper.* Die Methode von Roozeboom (Z. physik. Ch. **28**. 494; C. **99**. I. 1012) und Ladenburg (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 864. 1822; C. **99**. I. 1064. II. 245) zur Erkennung von Racemkörpern besteht bekanntlich darin, daſs man zunächst die Löslichkeit des inaktiven Körpers bei einer bestimmten Temperatur feststellt und dann einen kleinen Teil der aktiven Verb. zufügt; ändert sich hierdurch die Löslichkeit, und wird die Lsg. aktiv, so liegt ein Racemkörper vor, bleibt die Lsg. inaktiv und die Löslichkeit unverändert, so hat man es mit einem Gemisch der beiden aktiven Komponenten zu thun. Unter Zuhilfenahme dieser Kriterien wurden die folgenden inaktiven Substanzen sämtlich als racemisch erkannt. — *Traubensaures Natrium-Lithium*, $C_4H_4O_6\cdot NaLi + 2H_2O$. Durchsichtige würfelförmige Krystalle; in 100 g Lsg. von 20° sind 19,965 g Salz enthalten. — [*d-Weinsaures Natrium-Lithium*, $C_4H_4O_6NaLi + H_2O$. Nädelchen.] — *Traubensaures Kalium-Lithium*, $C_4H_4O_6KLi + H_2O$ (vgl. Scacchi, Memorie d. Acc. di Napoli, **7**. 1867). Klinorhombische Krystalle; 100 g Lsg. von 20° enthalten 35,186 g Salz.

— *Traubensaures Ammonium-Lithium*, $C_4H_4O_6(NH_4)Li + H_2O$. Nach SCACCHI ebenfalls klinorhombisch; in 100 g Lsg. von 20° 13,104 g Salz. — [*d-Weinsaures Ammonium-Lithium*, $C_4H_4O_6(NH_4)Li + {}^1/_2H_2O$. Säulenförmige Kryställchen.] — *Traubensaures Kalium-Natrium*, $C_4H_4O_6KNa + 3H_2O$, krystallisiert nach WYROUBOFF (Ann. Chim. Phys. [6] **9**. 232) triklin; 100 g Lsg. bei 20° enthalten 62,839 g des Salzes, das bei dieser Temperatur eine racemische Verb. darstellt. — Als Racemkörper erwiesen sich ferner das *neutrale inaktive pyroweinsaure Kalium*, $C_5H_6O_4K_2 + H_2O$ und *Natrium*, $C_5H_6O_4Na_2 + 6H_2O$ (Nädelchen); 100 g Lsg. enthalten bei 20° 56,327, bezw. 39,726 g der Salze. — Die aus dem Atropin entstehende, optisch inaktive *Tropasäure*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot COOH$, ist nicht, wie bisher angenommen wurde, ein Gemenge der beiden aktiven Komponenten, sondern ebenfalls ein Racemkörper; 100 g Lsg. von 20° enthalten 1,975 g Säure. — Auch die synthetische *Mandelsäure*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, erkannte der Vf. als Racemverb. — ein Resultat, zu welchem RIMBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2385; C. **99**. II. 803) inzwischen ebenfalls gelangt ist (Ber. Dtch. chem. Ges. **33**. 1082—87. 23/4. [31/3.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

Heinrich Goldschmidt und **Lazar Oslan**, *Zur Kenntnis des Acetessigesters*. (II. Mitteilung; vergl. S. 171.) Die aus der Leitfähigkeit von den Vff. errechnete Affinitätsgröfse des *Acetessigesters*, K. $0{,}63 \times 10^{-7}$, ist unrichtig. Ein durch die Bisulfitverb. gereinigter Ester zeigte K. $0{,}4 \times 10^{-8}$. Die Differenz ist nicht aur Konstitutionsverschiedenheit zwischen diesem und dem früheren, nur im Vakuum destillierten Ester zurückzuführen. Verss. über die Verteilung beider zwischen Bzl. und W. zeigten, dafs sie der Hauptsache nach identisch waren, die Differenzen der K. also nur auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Übereinstimmend mit WALKER (vergl. S. 532) fanden Vff., dafs bei so schwachen Elektrolyten K. nicht aus Leitfähigkeitsbestimmungen berechnet werden kann, da die Verunreinigungen des W. und der Substanz selber zu sehr mitsprechen. K. liefs sich bestimmen durch Verseifung des Acetessigesters mit schwachen Basen (Triäthylamin, Trimethylamin, Diäthylamin, Piperidin und Ammoniak; die mit letzterem erhaltenen Zahlen sind nicht konstant, die Verseifung verlief mit NH_3 sehr langsam). Aus der Verseifungsgeschwindigkeit wurde errechnet K^{25}. 2×10^{-11}. *Dimethylacetessigester* verseift sich zehnmal so langsam als Acetessigester. *Monoäthylacetessigester* hat eine noch viel geringere Affinitätsgröfse als Acetessigester. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1140 bis 1152. 23/4. [9/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) RASSOW.

N. Menschutkin, *Zur Frage über den Bau der Säureamide*. Vf. wendet sich gegen die Annahme der Tautomerie von Säureamiden mit Imidosäuren, speziell gegen die Formel $CH_3 \cdot C(OH) : NH$ für das Acetamid, wie sie von TAFEL, NEF, PINNER, KOHEN und LACHMANN angenommen wird. Diese Struktur vorausgesetzt, ist die normal verlaufende B. (vgl. nachstehendes Referat) von Dialkylacetamid aus essigsaurem Dialkylamin nicht erklärbar, denn die H-Abspaltung auf Kosten des Carbonylsauerstoffs u. das Wandern der Methylgruppe vom N zum O ist unwahrscheinlich. Auch die umgekehrte Rk., die Hydratation, ist durch die Enolformel nicht zu erklären. Ferner spricht gegen die Annahme die Beständigkeit der Salze von Amidinen und Imidoäthern gegenüber den unbeständigen der Säureamide; ebenso die sonst möglichen zwei Formen $CH_3 \cdot C(OCH_3) : NH$, resp. $CH_3 \cdot C(OH) : N \cdot CH_3$. Im Falle der Tautomerie müfste ein direkter Übergang der Keto- in die Enolform möglich sein. Der einzige, für diesen Übergang vorliegende Fall, die B. von Benzimidoester aus Benzamidsilber u. Jodäthyl (TAFEL), ist der anomalen Rk. von N-haltigen Ag-Verbb. zuzuschreiben, da obige Rk. mit Benzamidnatrium normal verläuft (BLACHER). (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 35—40. 10/4. St. Petersburg. Univ.) DAUGE.

L. Musselius, *Acetylierung primärer und sekundärer Amine.* Vf. bestimmt die halbstündige Reaktionsgeschwindigkeit der B. von substituierten Säureamiden aus essigsauren Aminen und die Grenze dieser B. Die essigsauren Salze, welche Sirupe oder l. zerfließliche Krystalle vorstellen, wurden in zugeschm. Röhrchen 30 Minuten bei 212,5° (Nitrobenzoldampf) erhitzt, u. der Rest des nicht in Amid übergegangenen Salzes wurde in alkoh. Lsg. mit alkoh. NaOH bei Ggw. von Phenolphtaleïn (MENSCHUTKIN, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 241; C. **97**. II. 435) zurücktitriert.

	Halbstündige Geschwindigkeit. Prozente	Grenze. Prozente		Halbstündige Geschwindigkeit. Prozente	Grenze. Prozente
Methylacetamid	78,00	80,08	Heptylacetamid	95,63	97,75
Acetamid (MENSCHUTKIN)	80,37	84,00	Dimethylacetamid	84,80	92,23
Äthylacetamid	87,50	94,42	Diäthylacetamid	40,74	78,32
Propylacetamid	89,59	95,69	Dipropylacetamid	51,65	84,22
Isobutylacetamid	90,92	96,17	Diisobutylacetamid	41,59	82,11
Isoamylacetamid	92,88	96,34	Diisoamylacetamid	50,80	84,09

Die Verss. stehen in voller Übereinstimmung mit früheren Verss. N. MENSCHUTKIN's (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 444; C. **98**. I. 700). Die große Geschwindigkeit bei den primären Aminen verwischt den Einfluß der Seitenketten; bei den sekundären ist er unverkennbar. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 29—35. 10/4. St. Petersburg. Univ.) DAUGE.

N. Menschutkin, *Reaktion zur Unterscheidung von aliphatischen Aminen verschiedener Substitution.* Die oben referierte Arbeit von MUSSELIUS (vorst. Ref.) giebt eine bequeme Methode zur Unterscheidung von Aminen. Tertiäre Amine werden nicht acetyliert, primäre und sekundäre mit verschiedener Geschwindigkeit. Es sind höchstens 2 g Substanz erforderlich. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 40—41. 10/4. St. Petersburg. Univ.) DAUGE.

N. Menschutkin, *Untersuchung des Einflusses von Seitenketten auf die Eigenschaften von Kohlenstoffverbindungen mit offenen und geschlossenen Ketten. V. Mitteilung. Bemerkung über die Verbindungsgeschwindigkeit von aliphatischen u. sekundären Aminen mit Bromhydrinen.* Vf. giebt eine Reihe von teils neuen Geschwindigkeitskonstanten der Einw. von NH_3, primären u. sekundären Aminen auf Bromallyl, resp. -methyl (vergl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **26**. 91; **29**. 444; C. **95**. II. 277; **98**. I. 700) u. gelangt zum Schluß, daß diese Konstanten im Einklang mit weiter oben referierter Arbeit von MUSSELIUS (vgl. obiges Ref.) u. mit den vom Vf. aufgestellten Regeln über den Einfluß der Struktur auf diese Änderungen stehen. Die folgenden Konstanten sind neubestimmt: Diäthylamin + Bromallyl 4952, Diisobutylamin + C_3H_5Br 718, Diisoamylamin + C_3H_5Br 1384. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 41—45. 10/4. St. Petersburg. Univ.) DAUGE.

N. Menschutkin, *Untersuchung des Einflusses von Seitenketten auf die Eigenschaften von Kohlenstoffverbindungen mit offenen und geschlossenen Ketten. VI. Mitteilung. Über den Einfluß von chemisch indifferenten Lösungsmitteln auf die Reaktionsgeschwindigkeitsänderung in isomeren aromatischen Verbindungsreihen.* Vf. knüpft an die von ihm früher studierte Methode zur Unterscheidung von in der offenen Seitenkette amidierten Benzolderivaten von Anilinen an: Bestimmung der Vereinigungsgeschwindigkeit dieser Verbb. mit Bromallyl, resp. -methyl bei 100° in

Benzollsg. Er untersucht, inwieweit die dort auftretenden Regelmäßigkeiten durch das Lösungsmedium beeinflufst werden. Aceton, unter denselben Bedingungen wie Bzl. auf eine Reihe von Anilinen angewandt, gab von den in Benzollsg. erhaltenen abweichende Zahlen. Offenbar verläuft aber die Rk. in Aceton anomal (cf. CARRARA, Gaz. chim. ital. **24**. 170. 180). Da die Abweichung für o-Toluidin die gröfste war: für C_3H_5Br 863, für CH_3Br 1172, wurde sein Verhalten zu anderen Lösungsmitteln näher untersucht. Die Voraussetzung über das Aceton findet sich bestätigt:

o-Toluidin.

Lösungsmittel	Konstante für C_3H_5Br	Konstante für CH_3Br
Benzol	54	13
Xylol	51	13
Bromnaphtalin	519	249
Acetophenon	1267	929
n-Propylalkohol	7477	3170
Methylalkohol	16944	3359

Einflufs der Seitenkette. Vf. bemerkt, dafs die von LOBRY DE BRUYN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 9; C. **99**. I. 1027) gemachte Korrektur, es seien bei bisubstituierten Benzolen sechs Richtungen der Geschwindigkeitsverteilung möglich, schon von ihm in Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 705 angebracht worden ist. — Das Lösungsmittel hat bei bisubstituierten Benzolen einen Einflufs auf die Richtung in der Verteilung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Einw. von Allylbromid:

Lösungsmittel	o-Toluidin	m-Toluidin	p-Toluidin
Benzol	54	*445*	96
Bromnaphtalin	519	*1993*	949
Aceton	863	1734	*2756*
Acetophenon	1267	2234	*3392*
Propylalkohol	7477	15849	*22982*

Bei den trisubstituierten Benzolen giebt selbst Aceton keinen Unterschied in diesem Sinne gegen Bzl.:

Lösungsmittel	Xylidine der Orthogruppe			Xylidine der Metagruppe		
	Di-o-xylidin	o-m-Xylidin	o-p-Xylidin	m-o-Xylidin	Di-m-xylidin	m-p-Xylidin
Benzol	129	*400*	235	185	209	*707*
Aceton	—	*1522*	1295	900	1919	*2536*

Vf. untersucht schliefslich noch den Reaktionsverlauf ohne Lösungsmittel. Die Acetylierungsgeschwindigkeit bei der Einw. von äquimolekularen Mengen Eg. und einem Anilin wurde bei 183° (p-Bromtoluoldampf) gemessen.

	Toluidine			Xylidine d. Orthogruppe			Xylidine d. Metagruppe		
	o-Proz.	m-Proz.	p-Proz.	v-m-Proz.	v-o-Proz.	as-m-Proz.	p-Proz.	s-m-Proz.	as-o-Proz.
30 Min.	42,62	58,68	*67,52*	—	*53,22*	49,85	42,18	60,37	*66,75*
10 Stdn.	65,65	78,38	*81,63*	—	*71,49*	71,94	67,10	—	*95,85*

Der Reaktionsverlauf ist also, allerdings im Zusammenhange mit der Struktur, sehr verschiedenartig, läuft aber immer parallel der Geschwindigkeitskonstante für Bromallyl in Benzollsg.

Eine Änderung des Maximums oder Minimums wird auch durch Überschufs der einen der Komponenten nicht bedingt:

Toluidine: 4 Mol. Base + 1 Mol. Eg.				1 Mol. Base + 2 Mol. Eg.			
	o-	m-	p-		o-	m-	p-
10 Min.	17,91	33,15	*43,78*	5 Min.	27,02	37,38	*67,30*
20 „	28,28	50,75	*58,50*	10 „	42,10	71,20	*81,28*
30 „	36,58	59,25	*67,17*	15 „	75,10	82,96	—

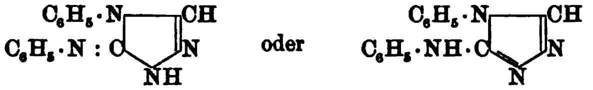
Die Verlangsamung der Rk. durch einen Überschufs an Base steht im Einklang mit früheren Verss. des Vf.'s. Vf. zieht folgende Schlüsse: Chemische Rkk. organischer Verbb. in flüssigen Systemen verlaufen mit und ohne sogen. indifferente Lösungsmedien analog. Die Regelmäfsigkeiten bei diesem Verlauf stehen im Zusammenhang mit der Struktur. Praktisch ist es ratsam, den Verlauf einer Rk. bei Ggw. eines Mediums zu führen, wenngleich in isomeren Reihen durch letzteres das Verteilungsmaximum, resp. -minimum geändert wird, u. durch Anwendung mehrerer passender Medien die gewonnenen Resultate zu verifizieren. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 46—60. 10/4. St. Petersburg. Univ.) DAUGE.

M. Busch u. **P. Bauer**, *Über die Produkte der Einwirkung von Hydrazin auf Thioharnstoffe.* Aus *Thiocarbanilid*, $CS(NH\cdot C_6H_5)_2$, und Hydrazinhydrat entstehen, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Prodd. (vergl. BUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2815; C. **99**. II. 1051); in sd. A. bilden sich bei vierstünd. Kochen der zunächst gelben, dann dunkelbraunen, dann grünen u. schliefslich wieder gelben Lsg. unter Entw. von etwas H_2S u. NH_3, sowie unter Abscheidung kleiner Mengen Schwefel, im wesentlichen *4-Phenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$, und *Anilin*. Bei Ggw. von alkoh. KOH reagieren die Thioharnstoffe mit Hydrazin dagegen unter B. von *Aminodiarylguanidinen*; hierbei führt das Alkali den Thioharnstoff wahrscheinlich zunächst in das K-Salz der Enolform über, welches sich dann mit dem Hydrazin wie folgt umsetzt:

$$\begin{matrix}R\cdot N\\R\cdot HN\end{matrix}\!\!>C\cdot SK + NH_2\cdot NH_2 = \begin{matrix}R\cdot N\\R\cdot HN\end{matrix}\!\!>C\cdot NH\cdot NH_2 + K\cdot SH.$$

Diese Guanidinderivate sind, wie das Aminoguanidin selbst, starke Basen, zeigen jedoch gröfsere Neigung zur B. ringförmiger Derivate; so war von den acylierten Aminodiphenylguanidinen nur das Benzoylderivat als solches isolierbar, während das Formyl- und Acetylprod. sich sofort zu Triazolen anhydrisierten:

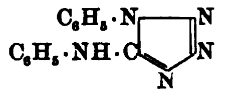
$$C_6H_5\cdot N:C<\begin{matrix}NH\cdot C_6H_5\\NH\cdot NH_2\end{matrix} + H\cdot COOH = 2H_2O +$$



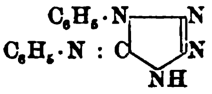
(I.)

Von diesen Formeln ist die letztere wahrscheinlich die richtigere, weil die Substanz beim Erhitzen mit SS. kein Anilin abspaltet und eine ziemlich starke Base ist. — Bei der Einw. von salpetriger S. gingen die Aminodiarylguanidine, ohne dafs sich Diazoniumverbb. als Zwischenprodd. hätten abscheiden lassen, in Tetrazole über:

$C_6H_5\cdot N:C<^{NH\cdot C_6H_5}_{NH\cdot NH_2} + HNO_2 = 2H_2O +$



oder



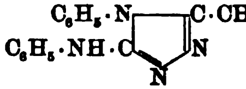
(II.)

Auch hier scheint die letztere Formel den Vorzug zu verdienen, weil die erhaltenen Tetrazole saure Eigenschaften — allerdings nur geringe — besitzen.

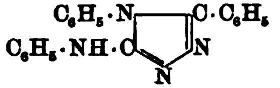
Zur Darst. des *Aminodiphenylguanidins*, $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$, erhitzt man 10 g Thiocarbanilid mit 14 g 50%ig. Hydrazinhydratlsg. und 5 g Ätzkali, gel. in 30 ccm A., 4 Stdn. auf 110—115°. [Wendet man nicht mehr, als die äquimolekulare Menge Hydrazinhydrat an, so bildet sich, neben nur wenig Aminodiphenylguanidin, eine schwefelhaltige Säure, die in vierseitigen Säulen vom F. 205° krystallisiert und noch nicht näher untersucht ist.] — Aus dem Reaktionsprod. scheiden sich wasserhelle Prismen des Aminodiphenylguanidins ab; aus dem Filtrat fällt W. weitere Mengen desselben, vermischt mit dem Anilinadditionsprod. (s. weiter unten), mit *Diphenylharnstoff*, $CO(NH\cdot C_6H_5)_2$, und mit geringen Quantitäten einer bei 232° schm. schwefelfreien Base. Beim Behandeln des Gemisches mit Ä. bleiben die beiden letztgenannten Prodd. ungel.; versetzt man den Ätherauszug mit Gasolin und engt ein, so krystallisieren derbe Prismen des Aminodiphenylguanidins aus, während die von denselben abzugießende Mutterlauge das Anilinadditionsprodukt in Nadeln ausscheidet. — Verzichtet man auf die Isolierung des letzteren, so kann man das Gemisch mit verd. Salzsäure behandeln, welche den Diphenylharnstoff ungel. läßt, die saure Lsg. mit NH_3 übersättigen, die Basen in Ä. aufnehmen und nach Zusatz von Gasolin das Guanidin auskrystallisieren lassen. — Das Aminodiphenylguanidin fällt aus Benzol in Nadeln der Zus. $C_{13}H_{14}N_4 + C_6H_6$, aus, die bereits bei 72° erweichen; die Prismen aus Ä.-Gasolin enthalten dagegen keine Krystallflüssigkeit, schm. erst bei 98—99° u. zers. sich bei 180°; fast unl. in W., zwl. in Gasolin, sonst zll. — Nitrat, $C_{13}H_{14}N_4\cdot HNO_3$. Durchsichtige, quadratische Tafeln aus W.; F. 184 bis 186° unter Zers.; zwl. in k. W. — Sulfat, $C_{13}H_{14}N_4\cdot H_2SO_4$. Glasglänzende Nadeln aus A. + Ä., die Krystallalkohol enthalten und unscharf bei 95° schm; ll. in W., A. — Chlorhydrat. Nädelchen aus A.-Ä.; sll. in W., A.; zerfließt an der Luft. — Pikrat, $C_{13}H_{14}N_4\cdot C_6H_3O_7N_3 + \frac{1}{2}(C_2H_5)_2O$. Glänzende, gelbe Blättchen aus Ä., die gegen 100° unter Abgabe des Krystalläthers aufschäumen, dann wieder erstarren und bei 135° von neuem schm.; das in A. ll. Salz krystallisiert aus A. oder W. ohne Solvens in gelben Nädelchen vom F. 135°, die beim Lösen in A.-Ä. wieder Ä. aufnehmen. — Oxalat, $(C_{13}H_{14}N_4)_2C_2H_2O_4$. Silberglänzende Blättchen aus wenig Alkohol; F. 209—210° unter stürmischer Zersetzung; wl. in Wasser. — Eine charakteristische Eigenschaft des Aminodiphenylguanidins ist es, sich in alkoh., bezw. äth. Lsg. mit Anilin oder p-Toluidin zu relativ beständigen Additionsprodd. zu vereinigen. Mit dem *Anilinadditionsprodukt*, $C_{13}H_{14}N_4 + C_6H_7N$, identisch ist die von Busch (l. c.) bereits beschriebene *Base*, $C_{19}H_{21}N_5$, in welcher ein *Triansilinomethylhydrazin*, $(C_6H_5\cdot NH)_3C\cdot NH\cdot NH_2$, vermutet wurde; von den l. c. beschriebenen Salzen gehört nur das Oxalat der Verb. $C_{19}H_{21}N_5$ an, während sich das Pikrat und m-Nitrobenzylidenderivat vom Aminodiphenylguanidin selbst ableiten. — *p-Toluidinadditionsprodukt*, $C_{13}H_{14}N_4 + C_7H_9N$. Glänzende Nädelchen aus Ä.; F. 106°. — Das *Benzylidenaminodiphenylguanidin*, $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$, entsteht leicht durch Vermischen der Base mit Benzaldehyd; zu Drusen verwachsene, gelbliche Nädelchen aus verd. A. + Ä.; F. 121—122°; ll., außer in Gasolin. — Nitrat, $C_{20}H_{18}N_4\cdot HNO_3$. Glasglänzende, derbe Nadeln aus A.; F. 157° unter Zers.; ll. in sd. A., Chlf.; fast unl. in Ä., Bzl., Lg. — *m-Nitrobenzylidenaminodiphenylguanidin*, $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4(NO_2)^3$, aus dem Guanidin und

m-Nitrobenzaldehyd in konz. alkoh. Lsg.; intensiv gelbe, atlasglänzende Nädelchen; F. ca. 130°; ll. in Ä., Bzl., schwerer in A. — *Thiocarbanilidoaminodiphenylguanidin*, $C_6H_5 \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Aminodiphenylguanidin und Phenylsenföl in wenig A.; seidenglänzende Nädelchen aus A.; F. 137°; aus Bzl. scheiden sich dagegen weiche, krystallbenzolhaltige Nädelchen ab, die bereits gegen 90° schm. — Durch $^1/_2$-stündiges Erwärmen des Guanidins mit Ameisensäure bildet sich das *4-Phenyl-5-anilinotriazol* (I); haarfeine, seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 213°; ll. in sd. A., Chlf.; wl. in Bzl.; swl. in Ä., W.; die Salze werden von W. nicht zerlegt. — Acetylprod., $C_{14}H_{11}N_4(COCH_3)$. Derbe Nadeln aus Bzl. — Gasolin, F. 170—171°; ll. in A., Bzl., schwerer in Ä., W. — *3-Methyl-4-phenyl-5-anilinotriazol* (III) aus Aminodiphenylguanidin und Essigsäureanhydrid, silberglänzende, flache Nädelchen oder Blättchen aus Bzl.; F. 227—228°; ll. in A.; zl. in Bzl.; wl. in Ä., W. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}N_4 \cdot HCl$. Nädelchen aus alkoh. Salzsäure + Ä. — Fügt man zur äth. Lsg. des Guanidins Benzoylchlorid, so fällt ein weifser Nd. aus, der im wesentlichen aus dem Chlorhydrat der Benzoylverb., $C_6H_5 \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot COC_6H_5$, besteht; durch Zerlegen desselben mit NH_3 und Umkrystallisieren aus A. gewinnt man die Benzoylverb. selbst in wasserhellen Nadeln; F. 173° unter Aufschäumen; zll. in Chlf.; wl. in Bzl., Ä.; fast unl. in W., Lg. — Sulfat, Nädelchen aus W., F. 221—222°; ll. in Eg., sonst swl. — Während die Benzoylverb. gegen w. alkoh. KOH unempfindlich ist, anhydrisiert sie sich beim Erhitzen über den F. leicht zum *3,4-Diphenyl-5-anilinotriazol* (IV); wasserklare Säulen aus A.; F. 210 bis 211°; ll. in Eg., Chlf., weniger in A.; wl. in A., Bzl.; fast unl. in Lg., W. — Chlor-

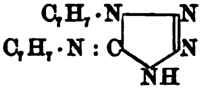
III.



IV.



V.



hydrat, $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HCl$. Verfilzte Nädelchen aus verd. Salzsäure, derbere Nadeln aus A.-Ä.; F. 223°; wird von W. zerlegt. — Beim Zufügen von Nitrit zur salzsauren Lsg. des Aminodiphenylguanidins fällt das *5-Phenylimino-4-phenyltetrazolon* (II) als weifser oder gelblicher Nd. aus, der von k. A. + etwas NaOH mit gelber bis rotgelber Farbe leicht gel. wird; aus der Lsg. scheidet W. das Tetrazolderivat wieder ab, das nunmehr aus A. in glänzenden Nadeln krystallisiert, die bei 162—163° schm. und oberhalb 220° unter Verbreitung von Carbylamingeruch aufschäumen; ll. in w. A., Bzl.; sll. in Chlf.; zwl. in Ä.; wird von Salzsäure bei 150° unter B. eines gelben basischen Öles zers. — Acetylprod., $C_{15}H_{13}ON_5$. Wasserhelle Spiefse aus verd. A.; F. 88—89°; sll. in Bzl., Chlf.; ll. in sd. A., Ä., Lg.; wl. in Gasolin.

Wie die Phenylverbb. wurden dargestellt: *Aminodi-o-tolylguanidin*, $C_7H_7 \cdot N : C(NH \cdot C_7H_7) \cdot NH \cdot NH_2$; aus Di-o-tolylthioharnstoff und Hydrazin; glänzende Nadeln aus A.; F. 120°; zll., aufser in Gasolin. — Nitrat, $C_{15}H_{18}N_4 \cdot HNO_3$. Zu Büscheln verwachsene, quadratische Blätter aus A.-Ä.; F. 118—119°; ll. in W., A. — Sulfat. Verfilzte Nadeln aus A.-Ä.; ll. in W., A. — *Benzylidenaminodi-o-tolylguanidin*, $C_7H_7 \cdot N : C(NH \cdot C_7H_7) \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Runde Aggregate gelblicher Nadeln aus A.; F. 125—126°; ll. in w. Bzl.; zl. in A., Ä.; swl. in Gasolin. — *3-Methyl-4-o-tolyl-5-o-toluidotriazol*, $C_{17}H_{18}N_4$, aus dem Aminodi-o-tolylguanidin und Essigsäureanhydrid; Aggregate kleiner Prismen aus Bzl.; F. 172—175°; ll. in A., zwl. in Bzl. — *5-o-Tolylimino-4-o-tolyltetrazolon* (V). Glänzende Nadeln; F. 152°. — *Aminodi-p-tolylguanidin*, $C_{15}H_{18}N_4$. Glasglänzende Prismen oder wasserhelle Säulen aus A.; F. 152°; zwl. in k. A., Ä.; ll. in h. A., Bzl.; die Salze sind ll. — *Benzylidenverbindung*, $C_{22}H_{22}N_4$. Krusten gelblicher Nädelchen aus Ä.; F. 123—124°; ll. in h. A., Bzl., schwerer in Ä.; swl. in Gasolin. — *o-Oxybenzylidenverbindung*, $C_{22}H_{22}ON_4$,

aus Aminodi-p-tolylguanidin und Salicylaldehyd; gelbliche Nadeln aus verd. A.; ll. in A., Bzl., Ä.; unl. in wss. Alkali; verd. NaOH färbt die alkoh. Lsg. gelb, konz. Lauge fällt das Na-Salz in gelben glänzenden Blättchen, die in W. dissociieren. — *Thiocarbanilidoaminodi-p-tolylguanidin*, $C_7H_7 \cdot N : C(NH \cdot C_7H_7) \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus der Guanidinbase und Phenylsenföl in konz. alkoh. Lsg.; seidenglänzende Nadeln; F. 148°; zl. in A.; wl. in Ä., Bzl. — *4-p-Tolyl-5-p-toluidotriazol*, $C_{16}H_{16}N_4$, durch $^1/_2$-stündiges Erwärmen des Aminodi-p-tolylguanidins mit Ameisensäure dargestellt; Blättchen; F. 224°; ll. in sd. A.; wl. in Bzl., W.; fast unl. in Ä. — Bei der Einw. von salpetriger S. auf das Guanidin bildete sich *5-p-Tolylimino-4-p-tolyltetrazolon*, $C_{15}H_{15}N_5$; seidenglänzende verfilzte Nadeln; F. 207°; zwl. in A., Ä., leichter in h. Bzl.; zll. in Chlf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1058—73. 23/4. [7/4.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. van der Bellen, *Über die Bildung von Asbest auf mechanischem Wege.* Die Faserbildung des Asbestes ist schon mehrfach, so namentlich von MERILL (Proc. of the U. S. Museum **18**. 28) auf rein mechanische Wirkungen von Rutschverschiebungs- und Reibungsbewegungen zurückgeführt worden. Zur Begründung dieser Annahme mufs zuerst der Beweis geliefert werden, dafs die Ausgangsmasse genügend plastisch war. Denn nur eine solche wird sich durch andere, über sie hingleitende Massen derartig verändern und zerreifsen lassen, wie es für die Asbestbildung erforderlich ist. In der That giebt es noch jetzt Mg-Silikate von plastisch-elastischer M. die erst an der Luft zu einem faserförmigen Gebilde erstarren, so eine von HEDDLE (Roy. Soc. Edingburgh **28**. 453) in Schottland gefundene oder die von HINTZE (Handbuch der Mineralogie, Silikate, S. 1227) als am Mudgee Road in Australien vorkommend erwähnte M.

Innerhalb der Serpentingruppe finden sich Minerale gleicher chemischer Zus., aber sehr verschiedener physikalischer Struktur, dicht, blättrig, dünnschiefrig, fasrig. Alle diese Gebilde sind gleichsam die gesetzmäfsigen Spuren, die ein verschieden starker einseitiger Druck auf eine plastische M. hinterlassen hat. Auch der Nephrit zeigt alle Gesetzmäfsigkeiten einer plastisch-elastischen M., wenn sie einem allseitig vorhandenen Drucke ausgesetzt war.

Für die Elastizität der ursprünglichen M. sprechen auch Lage und Richtung der einzelnen Fasern des Chrysotils im Serpentin, welche allermeist senkrecht zur Kluftfläche stehen. Die Chrysotilkrystalle haben sich unter der Wirkung des Druckes etwa in gleicher Weise gerichtet, wie es die Eiskrystalle im Flufseise, einer ebenfalls plastisch-elastische M., thun. Die Annahme einer plastisch-elastischen M. als Ausgangsmaterial für die Asbestbildung giebt auch befriedigende Erklärung für die Bildungsweise mancher jetzt sehr rätselhafter Asbestformen, wie der Knäuel im Asbest, welche sich aufrollen lassen und langfasriger sind, als der gewöhnliche Asbest. (Chem.-Ztg. **24**. 284—85. 4/4. St. Petersburg.) WOY.

E. Breusing, *Untersuchungen über Breithaupt's Manganocalcit (Agnolith Breusing).* Die sehr eingehenden Erörterungen des Vf.'s führen zu dem Schlufs, „dafs BREITHAUPT's echter *Manganocalcit* aus Schemnitz ein Gemenge eines oder, wenn man will, mehrerer Carbonate mit einem bis dahin unbekannten triklinen Minerals ist“. Ohne Messungen vorgenommen zu haben, bezeichnete BREITHAUPT jenes Gemenge als rhombisch und benannte es Manganocalcit, welcher Name, da jene Angaben irrig sind, aus der Mineralogie entfernt und für ein bis jetzt unbekanntes Mineral reserviert werden mufs, in dem Mn : Ca = 1 : 1 ist. Das oben erwähnte trikline, vom Vf. als „*Agnolith*“ (verkannter Stein) bezeichnete Mineral macht in

dem von BREITHAUPT verkannten Gemenge den bei weitem gröfsten Teil aus und verleiht demselben den Anschein eines homogenen, radialstrahligen, in der Längsrichtung der Fasern charakteristisch spaltenden Minerals. Eine Trennung beider Gemengteile ist wegen ihrer leichten Angreifbarkeit durch SS. nur auf mechanischem Wege möglich, doch läfst sich dabei die Reinheit der erhaltenen Späne nicht nachprüfen. So läfst sich die Zus. des Agnoliths nur durch Rechnung aus dem Gesamtanalysenergebnis des Gemenges ermitteln. Frei ist er von Ca, Mg und CO_2, welche in isomorpher Mischung als Carbonate beigemengt sind. Während der Carbonatgehalt von BREITHAUPT's Manganocalcit sehr schwankt, sind die übrigen Bestandteile stets in dem Verhältnis vorhanden, dafs auf 4 Kieselsäure, 3 Manganoxydul u. 2 Wasser kommen. Da nun nur ein Wassermolekül als Krystallwasser aufzufassen ist, das andere aber als Hydroxyl dem Silikatmolekül anzugehören scheint, so lautet die Formel für den Agnolith $[SiO_3]_4Mn_3H_2 \cdot H_2O$, woraus sich, ausgehend von 4 Mol. Metakieselsäure, die nebenstehende Konstitutionsformel ergiebt. Berechnet man den Durchschnitt der vom Vf. einzeln angeführten analytischen Unterss. des BREITHAUPT'schen Manganocalcits, so erhält man die unter 1. angegebenen Zahlen; danach würden durchschnittlich 14,90% auf die Carbonatbeimengung, 85,21% aber auf den Bestand an Agnolith kommen, letzterer hat, auf 100 berechnet, die durchschnittliche Zus. 2. — Der Agnolith hat glasartigen Glanz, fleischrote bis rosae Farbe, Härte 5, D. 3,057—3,067. Er bildet rundliche Aggregate von radial-strahliger, faserig-stengeliger Textur. Seine Begleiter sind Carbonate des Calciums, Magnesiums, Mangans und Eisens, Quarz, porodine Kieselsäure, Bleiglanz, Schwefelkies, Kupferkies u. ein schwarzes Mineral (Psilomelan oder Braunit?). Seinem ganzen Verhalten nach ist der Agnolith ein Zeolith, der nach GROTH's Tabellen am richtigsten seinen Platz an der Seite des Apophyllits und Heulandits, also in der 4. Gruppe der Zeolithe bei den sauren metakieselsauren Salzen findet. Gewisse Beziehungen bestehen zu dem DILLENBURG'schen Inesit, insofern beide Zeolithe dem triklinen System angehören; während aber der Inesit ein Calciummanganhydrosilikat darstellt, ist der Agnolith vollständig calciumfrei.

$$\begin{array}{l} SiO{\scriptstyle \begin{matrix}OH\\O\end{matrix}} \\ \quad >Mn \\ SiO{\scriptstyle \begin{matrix}O\\O\end{matrix}} \\ \quad >Mn + H_2O \\ SiO{\scriptstyle \begin{matrix}O\\O\end{matrix}} \\ \quad >Mn \\ SiO{\scriptstyle \begin{matrix}O\\OH\end{matrix}} \end{array}$$

	SiO_2	FeO	MnO	CaO	MgO	CO_2	H_2O	Summe
1.	41,89	1,23	35,79	7,51	0,90	6,49	6,30	100,11
2.	49,21	—	43,39[1])	—	—	—	7,40	—

[1]) Nebst FeO.

(N. Jahrb. f. Mineral. 13. Beilageband. 265—330. Hannover.) HAZARD.

H. Vater, *Einige Versuche über die Bildung des marinen Anhydrits.* Anfang der 90er Jahre standen sich über die B. des marinen Anhydrits folgende Ansichten gegenüber, die Vf. zu klären suchte: 1. Der Anhydrit entsteht in einer zugleich mit Natriumchlorid gesättigten Lsg. bei höherer Temperatur (HOPPE-SEYLER, G. ROSE). — 2. Der Anhydrit entsteht in Ggw. gröfserer Mengen von Magnesiumchlorid und Calciumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (POŠEPNÝ). — 3. Der Anhydrit entsteht unter den zuerst genannten Bedingungen auch bei gewöhnlicher Temperatur (ROTH). — Es wurden, um gröfsere Krystalle zu erhalten, Krystallzuchten durch Diffusion angesetzt, aufserdem aber auch Krystalle durch Verdunstenlassen von Lsgg. gezogen. Krystallisationen von Calciumsulfat aus natriumchloridhaltigen, aus natrium- und magnesiumchloridhaltigen, sowie schliefslich aus magnesiumchloridhaltigen Lsgg. bei gewöhnlicher Temperatur erwiesen sich stets als Gips, infolgedessen steigerte Vf. die Temperatur auf 40°, bezw. 45° und erhielt alsdann sowohl als direkten Nd., wie bei

einem über 5 Monate ausgedehnten Vers., Calciumsulfat durch Diffusion aus einer mit Magnesiumchlorid gesättigten Lsg. auskrystallisieren zu lassen, das Sulfat $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ mit 6,2, bezw. 5,8% H_2O, demnach ist zu erwarten, dafs sich wasserfreies Sulfat erst bei noch höheren Temperaturen bildet. Weitere Verss. sind also notwendig, um die Anhydritbildung klarzulegen. Von R. Braun's Angabe, Anhydrit entstehe durch Diffusion von Calciumchlorid- und Magnesiumsulfatlsg. in einem Tropfen konz. Natrium- oder Calciumchloridlsg. oder noch besser in einem Tropfen der Lsg. beider Salze, vermutet übrigens Vf., das entstandene Prod. sei nicht wasserfreies Calciumsulfat, sondern vielleicht eine labile rhombische Modifikation des Gipses. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **17/18**. 269—94. Tharandt.) Hazard.

W. Lindgren, *Granodiorit und andere intermediäre Gesteine.* Der Name *Granodiorit* wurde von Becker Gesteinen beigelegt, die den Quarzdioriten näher stehen, als dem Granit, später wurde die Bezeichnung mehr u. mehr präzisiert, und in der vorliegenden Arbeit sucht Vf. zu einer endgültigen Umgrenzung dieses Gesteinstypus zu kommen. Von den besprochenen Analysen seien die folgenden von Hillebrand ausgeführten wiedergegeben: 1. Lincoln, Placer Co., Sacramento Folio, 2. 398 Placer Co., Donner Pass, Truckee Folio:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	SrO	BaO	MgO	K_2O
1.	65,54	0,39	16,52	1,40	2,49	0,06	4,88	—	—	2,52	1,95
2.	59,48	0,93	17,25	2,15	4,06	0,11	6,50	Sp.	0,09	2,67	2,27

	Na_2O	Li_2O	H_2O unter 100°	H_2O über 100°	P_2O_5	Summe
1.	4,09	—	—	0,59	0,18	100,73
2.	3,53	Sp.	0,09	0,71	0,33	100,17.

Seine vergleichenden Betrachtungen schliefst Vf. mit folgenden Worten: Der Granodiorit, ein Glied der grofsen Gesteinsfamilie mit vorherrschendem Kalknatronfeldspat, besitzt körniges Gefüge, graue Farbe und setzt sich zusammen aus Quarz, Oligoklas oder Andesin, Orthoklas oder Mikroklin, Hornblende oder Biotit (gewöhnlich beiden), sowie aus accessorischem Titanit, Apatit, Magnetit und Zirkon. Der Quarz macht im Durchschnitt 23%, der Kalknatronfeldspat 44%, der Orthoklas (inkl. Mikroklin und Albit) 14% (von 8—20% schwankend), die Magnesiumeisensilikate 14% aus. Zu bemerken ist, dafs diese Prozentangaben nur im allgemeinen Geltung haben. Es empfiehlt sich, den Typus aufrecht zu erhalten, da derselbe in den Cordilleren eine weite Verbreitung besitzt, von der amerikanischen geologischen Landesunters. seit Jahren gebraucht wird und eine natürliche Gesteinsgruppe klar u. unzweideutig bezeichnet. (Am. J. Science, Silliman [4] **9**. 269—82. Washington.) Hazard.

Carl Dziewonski, *Ergebnisse der Untersuchung einiger galizischer Erdöle.* Vf. teilt das Ergebnis seiner analytischen Unters. einiger neuer galizischer Erdöle mit. Er giebt in einer Tabelle die prozentischen Mengen der einzelnen, um 50° auseinander liegenden Fraktionen und deren D. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 343—45. 3/4. Chem. techn. Lab. der k. k. techn. Hochschule zu Lemberg.) Woy.

R. Nasini und **R. Salvadori**, *Bericht über die Analysen der brennbaren Gase von Salsomaggiore.* Die Salinen von Salsomaggiore enthalten hauptsächlich Methan, Äthan und geringe Mengen anderer schwerer KW-stoffe. Vff. haben die brennbaren Gase verschiedenen Quellen entnommen, auch die in den WW. selbst gel. Gase nach genau beschriebenen Methoden qualitativ und quantitativ unters. und stellen die gefundenen Analysenzahlen in mehreren Tabellen zusammen. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 281—96. 31/3. [Januar 1899.] Padua. Chem. Univ.-Inst.) Roth.

H. L. Preston, *Zwei neue amerikanische Meteoriten. Luis Lopez Meteorit*, Socorro County, New-Mexiko. Der 1896 gefundene Meteorit wog 6903 g. Troilit ist in Knötchen und als Spältchenausfüllung reichlich vorhanden. Durch Ätzen erhält man scharfe, oktaëdrische WIDMANSTÄTTEN'sche Figuren. Die Kamazitbänder erreichen bei 1—3 mm Durchmesser 41 mm Länge. Schreibersit findet sich in Streifen und umgiebt bandartig den Troilit. Bisweilen schiebt sich zwischen den den Troilit umgürtenden Schreibersit u. den Kamazit noch graphitische Substanz ein. MARINER und HOSKINS fanden die unter 1. angegebene Zus. — *Central-Missouri Meteorit.* Über die Fundstelle und die Fundzeit ist Genaueres nicht bekannt. Das Gewicht überstieg wahrscheinlich 25 kg. Die Oberfläche ist von typisch-grubiger Beschaffenheit, dunkel rotbraun, an den vorragenden Ecken glänzend dunkel stahlgrau. Auf der Schnittfläche zeigen sich mäandrische Spalten, die teils mit schwarzer, graphitähnlicher Substanz, teils mit Schreibersit erfüllt sind. Letzterer bildet auch hieroglyphenähnliche Flecke. Troilit bildet spärliche Knötchen. Ätzfiguren wurden nicht erhalten. Für Analyse 2. verwandten MARINER und HOSKINS augenscheinlich sehr C-arme Substanz.

	Fe	Ni	Co	Si	P	S	C	Summe	D.
1.	91,312	8,170	0,160	Sp.	0,333	0,013	0,012	100,00	7,7
2.	94,734	4,620	0,180	—	0,442	0,015	0,009	100,00	7,5.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **9**. 283—86.) HAZARD.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Farbstoffe. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe.* Licht- u. waschechte, gut egalisierende Säurefarbstoffe der Diphenylnaphtylmethanreihe werden dadurch erhalten, daſs Naphtalin u. dessen Monosulfosäuren mit Tetraalkyldiamidobenzhydrolen kondensiert und die erhaltenen *Tetraalkyldiamidodiphenylnaphtylmethane*, bezw. deren Monosulfosäuren durch energisch wirkende sulfierende Agentien in Polysulfosäuren übergeführt werden, welche bei der Oxydation wertvolle Farbstoffe liefern. Die Darst. der Leukoverb. aus Naphtalin und Tetraalkyldiamidobenzhydrol u. ihrer Polysulfosäure läſst sich auch zu einer Operation vereinigen. Es werden z. B. 12,8 kg Naphtalin mit 27 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol gut gemischt u. diese Mischung unter Abkühlen mit Eiswasser langsam in 200 kg Oleum von 20% SO_3 eingetragen. Die entstandene Lsg. läſst man längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt sie einige Stunden auf 50—60°, bis eine Probe leicht von W. u. von verd. Ammoniak gel. wird. Die Reaktionsmasse wird in W. gegossen und in bekannter Weise auf Kalksalz verarbeitet. Statt der rauchenden Schwefelsäure kann man auch Monohydrat verwenden, muſs dann aber die Reaktionsmasse höher erhitzen. Wenn man von der *Tetramethyldiamidodiphenylnaphtylmethan-α-* oder *-β-monosulfosäure* ausgeht, löst man das Natriumsalz der betreffenden Sulfosäure in der 5fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 und verfährt im übrigen in der beschriebenen Weise. Das erhaltene Leukosalz wird mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd u. Schwefelsäure zum Farbstoff oxydiert. (Patentbl. **21**. 277. DRP. 108129. 8/10. 98.)

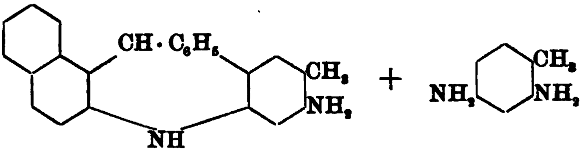
Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen.* Das Verf. zur Darst. primärer Disazofarbstoffe aus der Amidonaphtoldisulfosäure K besteht darin, daſs man auf die aus dieser Säure mit Diazobenzol, α-Diazonaphtalin, Diazoazobenzol, Nitrodiazobenzol u. Diazobenzylsulfosäure in Ggw. von Mineralsäuren dargestellten Monoazofarbstoffe in saurer Lsg. ein weiteres Molekül der ersten drei der genannten Diazoverbb. einwirken läſst. Die bisher bekannten

primären Disazofarbstoffe aus der Amidonaphtoldisulfosäure H wurden durch Kuppelung dieser S. mit den Diazoverbb. hintereinander in abwechselnd saurer und alkal. Lsg. erzeugt. (Patentbl. **21**. 278. DRP. 108266. 21/11. 96.)

Fritz Ullmann, Genf, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Naphtakridinreihe.* Statt des im Hauptpatent verwendeten Tetraamidoditolylmethans werden hier die aus 1 Mol. Benzaldehyd, bezw. dessen Substitutionsprod. u. 2 Mol. m-Diamin entstehenden substituierten Triphenylmethane mit β Naphtol behandelt. So entsteht aus Tetraamidoditolylphenylmethan u. β-Naphtol zunächst unter m-Toluylendiaminabspaltung das *Phenylleukoamidotolunaphtakridin*:

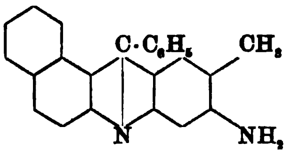
$$\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\!>C_6H_3<\!\begin{matrix}C(C_6H_5)H\\NH_2H_2N\end{matrix}\!>C_6H_3<\!\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} + C_{10}H_7\text{-}\beta\text{-}OH =$$

Tetraamidoditolylphenylmethan + β-Naphtol =



Phenylleukoamidotolunaphtakridin + m-Toluylendiamin,

welches durch Oxydation in das Phenylamidotolunaphtakridin:



übergeht. Das Amidotoluphenylakridin bildet, als Chlorhydrat abgeschieden, rote Krystallblättchen, die schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Eisessig löslich sind. Die Lösungen sind orangegelb gefärbt und fluoreszieren stark grün. Alkalien fällen daraus die Farbbase als gelbe Flocken, die sich in Äther schwer mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz lösen. Mit Tannin gebeizte Baumwolle wird in orangegelben, sehr klaren Tönen angefärbt. (Patentbl. **21**. 278. DRP. 108273. 4/8. 98.; Zus.-Pat. zu 104667. 7/7. 98.; vgl. C. **99**. II. 1008.)

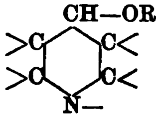
Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, gelblichroten bis rotvioletten Farbstoffen der Anthracenreihe.* Werden die nach Patent 106227 (vgl. S. 740) durch Einw. von primären aromatischen Aminen auf Dinitroanthrachinone entstehenden u. dort als Dialphylido-(dialphyldiamido-)anthrachinone bezeichneten Körper, welche für sich keinerlei Verwandtschaft zur Faser zeigen, sulfiert, so entstehen wertvolle wasserlösliche Farbstoffe, welche auf der animalischen Faser lebhaft bordeauxfarbene und rotviolette bis gelbrote Nüancen von ganz hervorragender Lichtechtheit liefern. Bei kürzerer, bezw. gemäfsigter Einw. der Schwefelsäure entstehen violettrotfärbende Prod., welche relativ leicht aussalzbar sind. Läfst man hingegen die Schwefelsäure energischer auf die Dialphyldiamidoanthrachinone einwirken, indem man z. B. anhydridhaltige Schwefelsäure (etwa Oleum von 20$^0/_0$ Anhydridgehalt) anwendet, so erhält man Sulfosäuren, welche durch Kochsalz oder durch Chlorkalium nicht oder weit schwieriger als die ersterwähnten ausgesalzen werden. Diese S. können z. B. isoliert werden, indem man sie in die Kalksalze überführt u. diese dann mit Natriumcarbonat umsetzt, wodurch die Natriumsalze der Sulfosäuren erhalten werden. Diese letzteren Sulfosäuren färben Wolle in saurem Bade gelbstichig rot. Es werden z. B. 10 kg des 1,5-Dianilidoanthrachinons in 100 kg Oleum von 20$^0/_0$ Anhydridgehalt eingetragen und so lange bei 30—35° gerührt, bis eine Probe in W. vollständig löslich geworden ist. Die Schmelze wird hierauf in Eiswasser gegossen, die Lsg. mit Kalkmilch genau neutralisiert u. der ausgeschiedene Gips abfiltriert. Das Filtrat wird mit Natriumcarbonat umgesetzt, der ausgeschiedene kohlensaure Kalk abfiltrirt u. das im Filtrat enthaltene Natriumsalz der Sulfosäure durch Eindampfen in trockener Form gewonnen. Es bildet ein dunkelgefärbtes Pulver, im W. leicht mit gelbroter Farbe l., welche durch Natronlaugezusatz blaustichiger wird. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff rot,

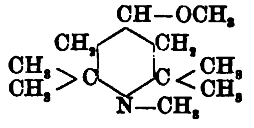
in A. u. Anilin ist er so gut wie unl. Er färbt Wolle in saurem Bade in sehr echten roten Tönen an. In ganz analoger Weise lassen sich nach den oben gegebenen Beispielen die Kondensationsprod. von 1,5-Di-o-nitroanthrachinon mit anderen aromatischen Aminen in wasserlösliche Farsbstoffe überführen; das Verf. bleibt immer im Prinzip dasselbe, u. die erhältlichen Prod. sind in ihren Eigenschaften einander sehr ähnlich. (Patentbl. **21.** 278. DRP. 108274. 10/12. 98.)

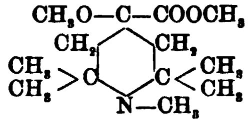
The Clayton Aniline Co., Limid., Clayton-Manchester, *Verfahren zur Darstellung echter Triphenylmethanfarbstoffe.* Das Verf. besteht darin, dafs o-Nitrobenzaldehyd, o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd u. o-Nitrodichlorbenzaldehyd mit Methyl-, bezw. Äthylbenzylanilin oder deren Sulfosäuren kondensiert und die Leukoverbb. oxydiert werden. Es wird z. B. eine Mischung von 15 Teilen o-Nitrobenzaldehyd, 100 Teilen äthylbenzylanilinsulfosaurem Natrium (75%), 500 Teilen W. und 15 Teilen konz. Schwefelsäure ungefähr 6 Stunden gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich die Leukobase als ein Ol aus. Dieses wird in verd. Natronlauge gel. und auf Säurezusatz in weifsen, unl. Flocken gefällt, die filtriert und getrocknet werden. Zur Verwandlung in den Farbstoffen werden 60 Teile der Leukoverb. in 22 Teilen wss. Natronlauge von 30% und 300 Teilen W. gel., die Lsg. wird mit 80 Teilen einer Bleisuperoxydpaste von 24% vermischt u. 25 Teile konz. Schwefelsäure, verd. mit 500 Teilen W., hinzugefügt. Nach einer halben Stunde wird der Überschufs von S. mit Soda neutralisiert, vom Bleisulfat abfiltriert und der Farbstoff ausgesalzen. Er bildet trocken ein dunkles Pulver mit Kupferglanz und löst sich leicht in W. zu einer blaugrünen Lsg. Er färbt Wolle und Seide in klarer blaugrüner Nüance und zeigt Seife und Alkalien gegenüber grofse Widerstandsfähigkeit. Die Farbstoffe aus den anderen Aldehyden zeigen die gleichen Echtheitseigenschaften. Es wird angenommen, dafs diese durch die im nichtchinoiden Kern vorhandene, in Orthostellung zum Methankohlenstoff befindliche Nitrogruppe in gleicher Weise, wie dies bisher von der in gleicher Stellung befindlichen Sulfogruppe und dem ebenso gestellten Chloratom angenommen wurde, bedingt ist. (Patentbl. **21.** 303. DRP. 108317. 10/7. 98.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von in der Hydroxylgruppe substituierten Alkaminen und Alkamincarbonsäureestern.* In der Hydroxylgruppe substituierte Alkamine und Alkamincarbonsäureester werden erhalten, wenn man in den gemäfs Patent 108223 (vgl. nachstehend) darstellbaren äufserst reaktionsfähigen Alkalimetallverbindungen von γ-Oxypiperidinen für das Alkalimetallatom ein geeignetes Radikal einführt. Halogenalkyle, Säurechloride, Halogenfettsäureester, Harnstoffchloride etc. liefern (I.). Nach diesem Verf. werden Derivate des *n-Methyltriacetonalkamins*, des *n-Methylvinyldiacetonalkamins*, des *n-Methyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäuremethylesters*, des *Tropins* etc. erhalten.

I. Einführung von Alkylen. Zur Darst. des *Methyläthers*, des *n-Methyltriacetonalkamins* von der Formel II wird die ätherische Lsg. des Natriumalkaminats des n-Methyltriacetonalkamins mit Jodmethyl am Rückflufskühler gekocht. Dünnflüssiges, piperidinähnlich riechendes Öl, Kp. 217—221°, wl. in W., bildet ll., zum Teil gut krystallisierende Salze. — In derselben Weise kann man die *Äther des n-Methylvinyldiacetonalkamins* und seines geometrischen Isomeren darstellen. Der Methyläther des labilen n-Methylvinyldiacetonalkamins ist ein gelbes, unangenehm riechendes Öl, das leicht in A. und Ä., nicht aber in W. l. ist und bei gewöhnlichem Luftdruck unter Zers. gegen 200° sd. — Zur Darst. des *Methyläthers* des *n-Methyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäuremethylesters* von der Formel III erhitzt man die Lsg. des

I. 

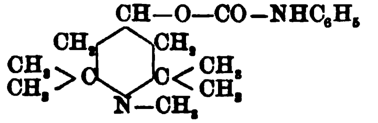
II. 

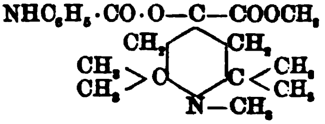
III. 

im Patent 108223 erwähnten Natriumalkaminats aus n-Methyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäuremethylester mit Jodmethyl längere Zeit am Rückflufskühler. Der so in öliger Form erhaltene Methyläther des n-Methyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäuremethylesters enthält noch kleine Mengen unveränderten n-Methyltetramethyl-

γ-oxypiperidincarbonsäuremethylesters, welche zweckmäfsig dadurch beseitigt werden, dafs man das Öl kurze Zeit am Rückflufskühler mit W. kocht. — Den *Methyläther des Tropins* erhält man genau in der vorbeschriebenen Weise. Er stellt ein weifses, krystallinisches Pulver dar, das über 300° schm., in W. ll. ist, ebenso in h. A., schwerer hingegen in Äther.

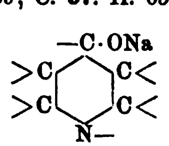
II. Einführung von Säureradikalen. Das *Benzoyl-n-methyltriacetonalkamin* wird durch Einlaufenlassen einer mit Ä. verd. Lsg. von Benzoylchlorid in eine äth. Lsg. des aus n-Methyltriacetonalkamin hergestellten Natriumalkaminats als dickflüssiges Öl erhalten. In derselben Weise erhält man z. B. das *Cinnamyl-n-methyltriacetonalkamin*, indem man Zimmtsäurechlorid auf das entsprechende Alkaminat einwirken läfst; farbloses, dickes Öl, Kp. gegen 260°. Durch Einw. von Chlorkohlensäureäther erhält man das *Äthylcarbonat des n-Methyltriacetonalkamins*; weifse Krystalle, F. 263°, ll. in A., woraus sie durch Ä. wieder abgeschieden werden. Zu den analogen Derivaten des n-Methylvinyldiacetonalkamins, sowie des Tropins kann man in der gleichen Weise gelangen. — Die *Benzoyl-n-methylverbindung* des bei 161° schm. *Vinyldiacetonalkamins* (vgl. auch Patent 95620; C. 98. I. 968) ist ein rotbraunes, dickes Öl von nicht unangenehmem Geruch, das in W. zu Boden sinkt, in A. und in Ä. sll. ist. Der Dest. unterworfen, geht es unter Zers. oberhalb 250° über. — Das *Benzoyltropin* stellt ein gelbes, klares Öl von stechendem Geruch dar; es besitzt sonst dieselben Eigenschaften wie das vorbeschriebene Benzoyl-n-methylvinyldiacetonalkamin. Bei 175—180° destilliert, bildet es ein farbloses, dünnflüssiges Öl, das beim Kochen mit W. Zers. erleidet. — Auch die *Urethane* lassen sich sehr bequem in der Weise erhalten, dafs man Harnstoffchloride auf die Alkaminate einwirken läfst. So erhält man durch längeres Erhitzen der äth. Lsg. des aus n-Methyltriacetonalkamin hergestellten Natriumalkamins mit *Phenylharnstoffchlorid* das *Phenylurethan des n-Methyltriacetonalkamins* als dickflüssiges Öl. Durch Krystallisation aus Bzl.-Lg. erhält man das Phenylurethan in nadelförmigen Krystallen, die bei 111—113° schm. Die Verb. entspricht der Formel IV. In derselben Weise erhält man aus dem Alkaminat des *n-Methyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäuremethylesters* und Phenylharnstoffchlorid das entsprechende Urethan von der Formel V.

IV. 

V. 

Es schm. bei 132—133°. Der Körper ist, unter die in dem Patent 92589 (vgl. C. 97. II. 655) beschriebenen Verb. einzureihen. Die Prodd. sollen medizinische Verwendung finden. (Patentbl. 21. 296. DRP. 106492. 23/6. 96.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Alkalimetallverbindungen von γ-Oxypiperidinen.* Der Wasserstoff des Hydroxyls der zur Triacetonaminreihe gehörigen Alkamine, bezw. deren n-Alkylderivate, wie z. B. eines n-Alkyltriacetonalkamins, n-Alkylvinyldiacetonalkamins, n-Alkylbenzaldiacetonalkamins, des Tropins oder von n-Alkyl-γ-oxypiperidincarbonsäureestern, z. B. n-Methyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäuremethylester (Patent 92589; C. 97. II. 655) kann durch ein Alkalimetallatom ersetzt werden.



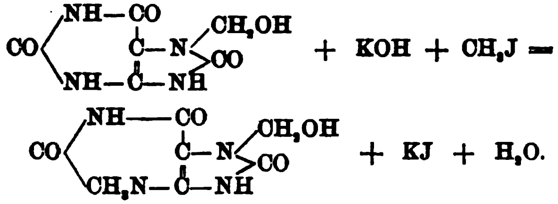
Läfst man auf die freien, zweckmäfsig mit Ä. oder Xylol verdünnten Basen Natrium einwirken, so erhält man Natriumalkaminate der nebenstehenden Formel.

Die Alkaminate sollen gemäfs Patent 106492 (s. vorstehend) zur Umsetzung mit Säurechloriden, Alkylhalogeniden etc. technische Verwendung finden. In W. lösen sie sich unter sofortiger Bildung von Natriumhydrat und freier Base. (Patentbl. 21. 297. DRP. 108223. 23/6. 96.)

Max Klar, Leipzig-Lindenau, und **C. Schulze**, Marburg a. Lahn, *Verfahren zur Darstellung von Aldehyden, insbesondere von Formaldehyd, durch Oxydation der entsprechenden Alkohole mit Luft unter Vermittelung einer Kontaktmasse.* Die Darst. von Formaldehyd geschah bisher in der Weise, dafs durch einen grofsen, event. auf konstantem Niveau gehaltenen Überschufs von Methylalkohol atmosphärische Luft

gesaugt und geprefst und dann das erhaltene Luftalkoholgemisch über glühende Kontaktmassen geführt wurde. Diese Arbeitsweise hat bei der industriellen Ausführung den sehr bedenklichen Übelstand, dafs zur Erreichung eines eine gefahrlose, stichflammenfreie Oxydation gewährleistenden, also einen gewissen Methylalkoholüberschufs enthaltenden Alkoholluftgemisches die Luft stets durch einen übermäfsig grofsen Überschufs von Methylalkohol hindurchgesaugt werden mufs, wodurch diese Betriebsart eine ganz besonders feuergefährliche wird. Weiter bedingt der der Luft dargebotene verhältnismäfsig grofse Methylalkoholüberschufs, dafs das Luftalkoholgemisch mehr Methylalkohol enthält, als zu einer ruhigen Oxydation beim Überleiten über die glühenden Kontaktmassen erforderlich ist; hierdurch steigert sich der Verbrauch an Methylalkohol und macht die ganze Arbeitsweise wenig rationell. Dadurch endlich, dafs der zu verdampfende Methylalkohol sich in ruhendem Zustande befindet, hat man es weder in der Hand, ständig ein Luftalkoholgemisch bestimmter Zus. zu erzeugen, welches erfahrungsgemäfs die besten Ausbeuten sichert, noch ist man infolge der von dem allmählichen Abdunsten des Methylalkohols hervorgerufenen Niveauänderung sicher, nicht etwa ein zu wenig Methylalkohol enthaltendes Alkoholluftgemisch zu erzeugen, welchem mehr oder weniger explosive Eigenschaften zukommen. Um nun unter Vermeidung dieser Gefahren ein zur Formaldehydbildung ganz besonders geeignetes Luftalkoholgemisch in stets gleicher Zus. herstellen zu können, soll nach vorliegender Erfindung zur Erlangung einer eben hinreichenden genügenden Beladung der Luft mit Methylalkohol die Luft nicht durch eine grofse Alkoholmenge gesaugt oder geprefst werden, sondern eine derartige bestimmt zusammengesetzte Mischung wird ganz gefahrlos dadurch erzielt, dafs in Bewegung befindliche, also regel- und mefsbare Mengen von fein zerteiltem Methylalkohol in einem Mischcylinder für Gase und Fl. unter Darbietung grofser Berührungsflächen einem genügend vorgewärmten und ebenfalls gemessenen Luftstrom entgegengeführt werden, welcher event. vorher zur Vermeidung tiefer eingreifender Oxydationen und zur Erzielung höchster Formaldehydausbeuten mit dem aus dem Prozesse selbst abfallenden Stickstoff verd. worden ist. (Patentbl. **21**. 214. DRP. 106495. 1/1. 98.)

C. F. Böhringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung alkylierter Oxymethylenharnsäuren.* Trotz der in der Patentschrift 102158 (vgl. C. **99**. I. 1262) erwähnten leichten Spaltbarkeit der Oxymethylenverbindungen der Harnsäure und ihrer Alkylderivate lassen sie sich in alkal. Lsg. durch Halogenalkyl alkylieren. So verläuft die Methylierung der (7)-Oxymethylenharnsäure gemäfs folgender Gleichung:



Die Alkyloxymethylenharnsäuren sind teilweise mit den gemäfs den Patenten 102158 und 106503 (vgl. nachstehend) darstellbaren Verb. identisch. Sie lassen sich leicht in Alkylharnsäuren überführen, und zwar entweder durch Abspaltung von Formaldehyd oder durch Reduktion gemäfs Patent 105345 (vgl. S. 270). In Verb. mit den oben erwähnten Rk. ermöglicht es die vorliegende Erfindung, nunmehr auch solche alkylierte Harnsäuren bequem zu erhalten, deren Darst. durch Alkylierung der Harnsäure bis jetzt nicht gelang, wie z. B. die (1, 3)-Dimethylharnsäure. Nicht nur die in dem Patent 102158 charakterisierten Oxymethylenharnsäuren können der weiteren Alkylierung unterworfen werden, sondern auch die von Tollens (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2514) beschriebene, 2 Mol. Formaldehyd enthaltende Verb. der Harnsäure; sie spaltet nämlich bei der Alkylierung teilweise Formaldehyd ab und liefert als Endprodukt die (3)-Methyl-(7)-oxymethylenharnsäure. Die Patentschrift beschreibt die Darstellung von *(3)-Methyl-(7)-oxymethylenharnsäure.* a) Aus Monoformaldehydharnsäure und b) aus Diformaldehydharnsäure, sowie die Darst. von *(1,3)-Dimethyl-(7)-oxymethylenharnsäure* aus (3)-Methyl-(7)-oxymethylenharnsäure. (Patentbl. **21**. 269. DRP. 106493. 9/12. 97.)

C. F. Böhringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Monoformaldehydverbindungen alkylierter Harnsäuren.* Gemäfs Patent 102158 (vgl. C. **99**. I. 1262) werden Monoformaldehydverbb. der Harnsäure u. ihrer Alkylderivate durch Einwirkenlassen von Formaldehyd auf die Alkalisalze oder die alkal. Lsg. der Harnsäure, bezw. ihrer Alkylderivate dargestellt.

Es wurde nun gefunden, dafs sich dieselben Oxymethylenverbb. der alkylierten Harnsäuren auch erhalten lassen, wenn man die wss. Lsg. der beiden Komponenten ohne Alkalisalz erhitzt.

Aus der Harnsäure selbst entsteht unter diesen Bedingungen keine Monoformaldehydverb., sondern es werden 2 Moleküle des Aldehydes addiert (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2514). Die Patentschrift beschreibt die Darstellung der *3-Methyloxymethylen-* u. der *1,3-Dimethyl-7-oxymethylenharnsäure*, welche in ihren Eigenschaften mit den gleichen Verbb. nach Patent 102518 übereinstimmen. (Patentbl. **21**. 215. DRP. 106503. 4/10. 98.)

A. Kreidmann, Altona a. E., *Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen caffeïn- und chininhaltigen Präparates.* Ein in W. leicht lösliches chinin- u. caffeïnhaltiges Präparat wird dadurch erhalten, dafs man neutrales salzsaures Chinin und freies Caffeïn unter Vermeidung höherer Temperatur und unter Vermeidung eines Zusatzes von S. oder Alkalien in W. löst und die konz. Fl. bei gewöhnlicher Temperatur der Krystallisation überläfst.

Das erhaltene Prod. löst sich bereits in der Hälfte seines Gewichtes W. bei gewöhnlicher Temperatur, leichter noch beim schwachen Erwärmen; die Lsg. hält sich, ohne Krystalle auszuscheiden. In der Leichtlöslichkeit beruht der wesentliche technische Effekt des Verf., der die Herstellung genügend konz. Lsgg. von Chinin neben Caffeïn erzielen läfst. Das Präparat ist im Gegensatz zu seinen Komponenten, eine dichte, krystallinische, bezw. aus zusammenhängenden Krystallen bestehende weifsliche M. Bei seiner Herstellung ist höhere Temperatur des Lösungsmittels zu vermeiden; ist nämlich das Präparat bei Siedetemperatur hergestellt, so scheidet es sich in der Kälte aus, und es lassen so konz. haltbare Lsgg. sich nicht mit demselben herstellen. Schon nach den wesentlich geänderten Lösungsverhältnissen der Komponenten dürfte das Präparat als eine chemische Verb. angesehen werden können. Durch Zusatz von S. tritt Zers., bezw. Fällung ein. Durch Ausschütteln der sauren Lsg. mit Ä. läfst sich das Caffeïn von Chinin wieder trennen. Die Lsg. des Präparates in W. oder Öl soll für sich oder in Verb. mit starkwirkenden Alkaloiden in der Therapie insbesondere zu Subkutaninjektionen verwendet werden. (Patentbl. **21**. 214. DRP. 106496. 6/3. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o- und p-Amidobenzaldehyd.* Gemäfs Patent 91503 und seinen Zusätzen (92084 u. 93539; vgl. C. **97**. II. 1063) werden Benzylanilin u. seine Homologen, sowie Substitutionsprod. durch Oxydation in Benzylidenverbb. übergeführt. Bei dem durch Patent 99542 geschützten Verf. findet diese Oxydation der Benzylgruppe zur Benzylidengruppe gleichzeitig mit der Reduktion einer Nitrogruppe statt; es werden die Nitrobenzylaniline und ihre Homologen der Reduktion mit Schwefelalkali unterworfen.

Es wurde nun gefunden, dafs die Reduktion der Nitrogruppe unter gleichzeitiger Oxydation der Benzylgruppe auch bei anderen der Oxydation zu Nitrobenzaldehyden fähigen Nitrobenzylverbb. eintritt, wenn man sie der Einw. von Schwefelalkali unterwirft.

So entsteht bei Anwendung von o- oder p-Nitrobenzylalkohol Amidobenzaldehyd gemäfs folgender Gleichung:

$$2C_6H_4<^{CH_2\cdot OH}_{NO_2} + Na_2S = 2C_6H_4<^{CHO}_{NH_2} + Na_2SO_4.$$

In anologer Weise reagieren die Äther und Ester der Nitrobenzylalkohole, sowie die Dinitrodibenzylalphylamine und ihre Sulfosäuren. Die Darst. der *p-* u. *o-Nitrobenzylphenyläthersulfosäure*, welche ebenfalls der Rk. unterworfen werden können, geschieht, indem man eine wss. Lsg. von 1 Molekül phenol-p-(oder o-)sulfosaurem Salz u. 1 Molekül Ätzalkali mit 1 Molekül Nitrobenzylchlorid in der Wärme umsetzt. Die Natriumsalze beider Sulfosäuren krystallisieren beim Erkalten der Lsg. in weifsen

Nädelchen aus. In kaltem W. sind sie mäfsig l., viel leichter in h. Aus der kalten wss. Lsg. wird die freie Sulfosäure erst durch einen Überschufs von Salzsäure in sehr feinen farblosen Nädelchen ausgeschieden. Statt des reinen Nitrobenzylchlorids kann mit Vorteil das durch Chlorieren von Nitrotoluol erhältliche Gemisch von Nitrobenzylchlorid u. Nitrotoluol Verwendung finden. (Patentbl. **21**. 215. DRP. 106509. 21/12. 98.; Zus.-Pat. zu 99542. 5/11. 97.; vgl. C. **99**. I. 238.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Acidylmorphincarbonsäureestern*. Durch Behandeln der α-Monoacidylverbb. des Morphins, deren Acidyl der Fettsäurereihe angehört, mit Chlorkohlensäureester u. Alkali in molekularen Mengen erhält man Acidylmorphincarbonsäureester. Diese Prodd. sollen sich vor den nach Otto (Arch. der Pharm. **229**. 618) dargestellten nicht acidylierten Carbonsäureestern des Morphins durch gröfsere Haltbarkeit u. Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Die Verbb. sollen medizinische Verwendung finden. Sie werden dargestellt aus den Acidylmorphinen, z. B. Acetylmorphin, Propionylmorphin etc., durch Behandeln mit Chlorkohlensäureestern u. Alkali im molekularen Verhältnis. Man läfst beide Körper in der Kälte unter Umschütteln auf eine Suspension des Acidylmorphins in Benzol einwirken, indem man die genau berechnete Menge Alkalilsg. immer nur in kleinen Anteilen zufliefsen läfst, um eine Spaltung des Acidylmorphins durch freies Alkali zu vermeiden. Die Umsetzung findet sofort beim Umschütteln statt u. die gebildete neue Verb. löst sich im Benzol, während das als Nebenprod. entstehende salzsaure Alkali in der wss. Lsg. sich findet. Nach beendigter Rk. hebt man die Benzollsg. ab, wäscht und trocknet sie und erhält nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die Acidylmorphincarbonsäureester in fast reinem Zustande. Die Patentschrift beschreibt die Darst. des *Acetylmorphincarbonsäureäthylesters*: schöne, glasglänzende Nadeln oder Prismen, welche bei 150° schmelzen. Durch Behandeln der fein gepulverten Substanz mit der genau gemessenen Menge titrierter Salzsäure erhält man das salzsaure Salz in kleinen farblosen Nadeln, welche unter Gasentwickelung bei 185° schmelzen. Diese geben mit Platinchlorid ein Platinsalz, das in gelbroten Nädelchen krystallisiert. Der F. liegt bei 210°. Der *Acetylmorphincarbonsäuremethylester* bildet derbe prismatische Krystalle vom F. 168°. Der *Acetylmorphincarbonsäurepropylester* krystallisiert in farblosen Nadeln vom F. 120°. (Patentbl. **21**. 216. DRP. 106718. 7/2. 99.)

Levinstein Limited, Manchester, *Verfahren zur Darstellung von Dinitrostilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluolsulfosäure*. p-Nitrotoluolsulfosäure wird bekanntlich beim Behandeln mit kaustischen Alkalien durch intramolekulare Oxydation der Methylgruppen in Stilbenderivate übergeführt. Diese Kondensation wird nun unter Anwendung äufserer Oxydationsmittel zustandegebracht. Bei Anwendung geeigneter Oxydationsmittel, wie Hypochloriten oder Hypobromiten, und bei Anwesenheit eines kaustischen Alkalis wird Dinitrostilbendisulfosäure gemäfs folgender Gleichung erhalten:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_3\cdot SO_3H\cdot NO_2 \\ CH_3\cdot C_6H_3\cdot SO_3H\cdot NO_2 \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} CH\cdot C_6H_3\cdot SO_3H\cdot NO_2 \\ \| \\ CH\cdot C_6H_3\cdot SO_3H\cdot NO_2 \end{matrix} + 2H_2O.$$

Vorteilhaft wird das Oxydationsmittel im Überschufs angewendet.

Unter gewissen Reaktionsbedingungen werden andere Oxydationsprodd. entweder ausschliefslich oder mit Dinitrostilbendisulfosäure gemischt erhalten; so entsteht gemäfs Patent 98760 (vgl. C. **98**. II. 952) bei der Oxydation von p-Nitrotoluolsulfosäure Dinitrodibenzyldisulfosäure. Die Darst. dieser anderen Oxydationsprodd. ist hier nicht beansprucht.

Die Salze der Dinitrostilbendisulfosäure zeichnen sich durch grofse Krystallisationsfähigkeit aus: so krystallisiert das normale Natronsalz direkt aus der Reaktionsflüssigkeit fast chemisch rein in schönen gelben, perlmutterglänzenden Blättchen, die beim Trocknen Krystallwasser verlieren u. in citronengelbe, in W. sll. Krystallnädelchen übergehen. Sie lösen sich in reiner konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe. Die Dinitrostilbendisulfosäure soll zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. **21**. 215. DRP. 106961. 12/9. 97.)

M. Riegel u. Joh. Ad. Rose, Köln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Caseïnverbindungen*. Caseïn verbindet sich mit salicylsauren Salzen (des Natriums und des Lithiums) zu wasserlöslichen Verbb., die wegen ihrer schnellen

Resorbierbarkeit u. der geringen Reizwirkung auf die Magenschleimhaut therapeutische Verwendung finden sollen.

Die Verbb. werden hergestellt, indem man die Komponenten bei Ggw. einer indifferenten Fl. auf einander einwirken läfst. Bei Verwendung von W. als indifferenter Fl. wird das Prod. entweder durch Zusatz eines geeigneten Fällungsmittels (A., Ätheralkohol) oder durch Eindampfen im Vakuum zur Ausscheidung gebracht. Werden die so erhaltenen, sauer reagierenden Körper mit wss. oder alkoholischem Alkali oder den Alkoholaten von Kalium oder Natrium neutralisiert, so erhält man neutrale Verbb. Letztere sind auch in der Weise darstellbar, dafs man die neutralen Salze des Caseïns mit den salicylsauren Salzen im Verhältnis der festgestellten Löslichkeit des Eiweifskörpers innig mischt, mit A. oder einer anderen indifferenten Fl. durchfeuchtet und mehrere Stunden unter Rühren erwärmt. Sowohl die sauren wie die neutralen Präparate werden durch verd. Mineralsäuren in der Kälte in ihre Komponenten gespalten, d. h. es wird das Caseïn sowohl wie die Salicylsäure in Freiheit gesetzt. Kocht man die sauren Präparate. oder dampft man bei 100° ein, so erhält man Körper, welche sich in W. nicht mehr lösen, wahrscheinlich infolge des Überganges des Caseïns in ein isomeres Caseïn. (Patentbl. **21**. 216. DRP. 106963. 24/3. 98.)

F. J. Bergmann, Neheim a. d. Ruhr, *Verfahren zur Darstellung reiner Essigsäure.* Versetzt man die Lsg. von rohem essigsauren Calcium mit Chlorcalcium u. dampft so lange ein, bis die Fl. beim Erkalten zu einer festen M. von Krystallnadeln erstarrt, so erhält man Doppelverbb. von Chlorcalcium u. Calciumacetat in Form eines Krystallbreies, der sich durch Zentrifugieren von dem gröfsten Teil der vorhandenen Verunreinigungen befreien läfst. Aus diesem Doppelsalz, wird ev. nach Trocknung. direkt reine Essigsäure gewonnen. (Patentbl. **21**. 216. DRP. 107096. 4/1. 99.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Methylmorphin (Codeïn) und Äthylmorphin.* Bei dem Verf. zur Darst. von Methyl- und Äthylmorphin aus Morphin gemäfs dem Hauptpatent lassen sich die neutralen Schwefelsäureester durch die neutralen Ester der Phosphorsäure ersetzen. Die sauren Ester der Phosphorsäure sind ebenso wie die sauren Ester der Schwefelsäure unbrauchbar. (Patentbl. **21**. 216. DRP. 107225. 11/6. 98.; Zus.-Pat. zu 102634. 22/5. 98.; vgl. C. **99**. II. 408.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Methylmorphin- (Codeïn und Äthylmorphin.* Gemäfs den Patenten 102634 u. 107225 sind die neutralen Ester anorganischer Sauerstoffsäuren (Schwefelsäure und Phosphorsäure) zur Darst. von Alkyläthern des Morphins besonders geeignet. Es wurde nun gefunden, dafs die (neutralen) Ester der Salpetersäure, nämlich Methylnitrat u. Äthylnitrat, sich gegen Morphin ebenso verhalten, wie die neutralen Ester der Schwefelsäure und Phosphorsäure. (Patentbl. **21**. 271. DRP. 108075. 1/9. 98.; Zus.-Pat. zu 102634. 22/5. 98.; vgl. vorstehend.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der Zimmtsäureester von substituierten m-Kresolen.* In dem Verf. des Hauptpatentes werden an Stelle des m-Kresols solche Derivate des m-Kresols angewendet, in denen ein Kernwasserstoff durch einen Alkyl- oder Oxyalkylrest ersetzt ist. So werden *Zimmsäureester des Thymols* und des *p-Methoxy-m-kresols* ($CH_3 : OH : OCH_3 = 1 : 3 : 4$) dargestellt, ersterer F. 74°, letzterer F. 125°. Diese substituierten Cinnamyl-m-kresolester sollen sich vor dem Prod. des Hauptpatentes durch erhöhte bakterizide Wirkung auszeichnen. (Patentbl. **21**. 216. DRP. 107230. 27/11. 98.; III. Zus.-Pat. zu 99567. 13/12. 96.; vgl. II. Zus.-Pat. 106506. C. **1900**. I. 885.)

Alfred von Janson, Schlofs Gerdauen, O.-Pr., *Verfahren zur Darstellung von o-Chlor-o-nitrobenzylbromid.* Läfst man Brom auf das gemäfs Patent 107505 (s. nachstehend) dargestellte feste o-Chlor-o-nitrotoluol vom F. 37° bei 160—180° einwirken, so erhält man o-Chlor-o-nitrobenzylbromid, $C_6H_3(Cl)(NO_2)(CH_2Br)$. Das flüssige o-Chlor-o-nitrotoluol liefert nicht die in der Seitenkette bromierte Verb., sondern führt zu einer *Chlorbromanthranilsäure* vom F. 249—250°. Bei der Darst. des o-Chlor-o-nitrobenzylbromids ist die Einhaltung der vorgeschriebenen Temperatur wichtig. da bei der Bromierung unterhalb 150° ein flüssiges, wahrscheinlich im Kern bromiertes Nebenprodukt entsteht. Das o-Chlor-o-nitrobenzylbromid wird durch Umkrystallisieren aus A. und Bzn. in gelblichem, kompaktem Kalkspat ähnlichen Krystallen vom F. 51—51,5° erhalten; derselbe soll über seinen A., bezw. Aldehyd hinweg zur

Darst. von o-Chlorindigo dienen. Das Bromatom in demselben sitzt nämlich ungemein lose und läßt sich z. B. besonders leicht durch Hydroxyl ersetzen. Schon durch Kochen mit W. unter Abstumpfung entstehender S. mit Soda wird das Bromid in den A. übergeführt, desgleichen durch mehrstündiges Kochen mit 20%ig. Pottaschelösung. Ebenso wirkt wss. Kaliumacetatlsg., wie auch Kochen mit Bleinitratlsg. hauptsächlich den A. neben Aldehyd liefert. Am leichtesten gelingt die Alkoholdarstellung durch Kochen des Bromids mit alkoh. Kaliumacetat, indem hierbei außer sehr geringer Menge Äthyläther fast nur der *o-Chlor-o-nitrobenzylalkohol* vom F. 58,5 bis 59° gebildet wird, dessen Zus. der Formel:

$$C_6H_3(Cl)(NO_2)(CH_2OH)$$

entspricht. Äthylalkoholisches Kali liefert bereits in der Kälte glatt den bei ca. 279° sd. *Äthyläther des o-Chlor-o-nitrobenzylalkohols.* Des weiteren wird das ganz reine Bromid schon auf dem Wasserbad durch starke Salpetersäure vom D. 1,50—1,52 in *o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd* vom F. 70—71° übergeführt, während das unreine (noch flüssiges Bromid enthaltende) Bromid dabei leicht in die bekannte *o-Chlor-o-nitrobenzoësäure* vom F. 163° (aus W.), bezw. 161° (aus Bzl.) übergeführt wird. Auch das feste reine o-Chlor-o-nitrobenzylbromid, bezw. sein Aldehyd giebt, mit alkal. Permanganat oxydiert, die gleiche bekannte o-Chlor-o-nitrobenzoësäure vom F. 163°, bezw. 161°. (Patentbl. **21.** 185. DRP. 107501. 23/1. 98.)

C. F. Böhringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Chlorparaxanthin aus 1,7-Dimethylharnsäure.* Das durch Patent 99122 (vergl. C. **98.** II. 1191) geschützte Verf. zur Darst. von 3,7-Dimethyl-(8)-chlorxanthin aus 3,7-Dimethylharnsäure läßt sich auf die 1,7-Dimethylverbindung (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 3095) übertragen. Läßt man Phosphoroxychlorid gemäß dem durch Patent 86562 (vgl. C. **96.** II. 221. u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** R. 462) geschützten Verf. auf trockene 1,7-Dimethylharnsäure einwirken, so erhält man das aus der Patentschrift 105050 bekannte Chlorparaxanthin (vgl. C. **99.** II. 1079). (Patentbl. **21.** 185. DRP. 107507. 25/10. 98.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Triacetylderivaten der Oxyhydrochinone.* Zu den nach den Patentschrift 101607 darstellbaren Triacetaten der Oxyhydrochinone gelangt man auch, wenn man an Stelle von konz. Schwefelsäure Phosphorsäure verwendet. (Patentbl. **21.** 186. DRP. 107508. 13/11. 98.; Zus.-Pat. zu 101607. 31/12. 97.; vgl. C. **99.** I. 1094.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monojodthymol.* Es wurde gefunden, daß sich in dem Verf. des Patentes 106504 das dort verwendete m-Kresol durch sein Homologes, das Thymol, ersetzen läßt. Man kann auf diese Weise das bisher schwer zugänglich gewesene Monojodthymol (F. 68—69°) in einfacher Weise erhalten. (Patentbl. **21.** 186. DRP. 107509. 15/2. 99.; Zus.-Pat. zu 106504. 21/10. 98.; vgl. C. **1900.** I. 741.)

Ludwig Knorr, Jena, *Verfahren zur Darstellung von Aminoglykolen.* Durch Einw. von Glycid auf Ammoniak, primäre u. sekundäre Amine im Sinne der Gleichung:

$$HOCH_2{-}\overset{O}{\widehat{CH{-}CH_2}} + NR_2H = HOCH_2{-}CH(OH){-}CH_2{-}NR_2$$

gelangt man zu neuen Hydraminen, nämlich Aminoglykolen (*Propanol-1-Aminen*).

Die Aminoglykole zeigen das bekannte chemische Verhalten der Hydraminbasen. Sie stellen in der Kälte schwerflüssige, in der Wärme leichtflüssige Öle dar, die sich mit W. und A. mischen, dagegen in Ä., Essigester und Bzl. swl. sind. Ihre Salze zeigen eine geringe Krystallisationsfähigkeit; sie stellen meist Sirupe dar.

Am besten eignen sich die Prikolonate (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 914) zur Charakterisierung der Propandiolamine. Nach der Patentschrift wurden dargestellt *1,2,3-Aminopropandiol*, *1-Methylaminopropandiol*, *1-Dimethylaminopropandiol*, *1-Äthylaminopropandiol* und *1-Diäthylaminopropandiol* aus Glycid und Ammoniak, bezw. Methyl- und Dimethyl-, bezw. Äthyl- und Diäthylamin. Die Eigenschaften derselben veranschaulicht die folgende Tabelle:

	1-Aminopropandiol	1-Methylaminopropandiol	1-Dimethylaminopropandiol	1-Äthylaminopropandiol	1-Diäthylaminopropandiol
Formeln	$H_2N \cdot CH_2-CH(OH)-CH_2(OH)$	$CH_3 \cdot NH-CH_2-CH(OH)-CH_2(OH)$	$(CH_3)_2N-CH_2 \cdot CH-(OH)CH_2-(OH)$	$C_2H_5 \cdot NH-CH_2-CH(OH)-CH_2(OH)$	$(C_2H_5)_2N-CH_2 \cdot CH(OH)-CH_2(OH)$
Siedepunkte	264—265° bei 739 mm Druck (Thermometer bis 220° im Dampf), 238—239° bei 325 mm Druck	239—241° bei 748 mm Druck	220° bei 749 mm Druck	145° bei 25 mm Druck, ca. 244—247° bei 750 mm Druck	233—235° bei 748 mm Druck, 206—210° bei 300 mm Druck
Pikrolonate	konzentrisch gruppierte Prismen; Zersetzungspunkt 219 bis 220°	orangefarbene Prismen; F. 212°	hellgelbe, kugelige Krystallaggregate; F. 160°	hellgelbe Krystalle; Zersetzungspunkt ca. 237°	konzentrisch angeordnete glänzende Nadeln von tief orangegelber Farbe; Zersetzungspunkt 116—118°
Jodmethylat	—	—	glänzende, radial angeordnete Blättchen; F. 133—134°	—	—

Der von CHIARI (Monatsh. f. Chem. **19**. 571) zur Darst. des 1-Aminopropandiols benutzte Weg:

$$\underset{\text{Allylamin}}{CH_2{=}CH-CH_2NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Acetylallylamin}}{CH_2{=}CH-CH_2NHCO-CH_3} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Acetyldibrompropylamin}}{CH_2Br-CHBr-CH_2NHCOCH_3} \longrightarrow \underset{\text{Aminopropylenglykol}}{CH_2OH-CHOH-CH_2NH_2}$$

gestaltet sich besonders deshalb sehr umständlich, weil die Trennung des Aminopropylenglykols von gleichzeitig gebildeter Bromwasserstoffsäure und Essigsäure etwa zehn Operationen (Monatsh. f. Chem. **19**. 576—77) notwendig macht u. aufserdem nicht zu reinen Prod. führt. Die neuen Basen können wie die des Patentes 97102 (vgl. C. **98**. II. 523) zur Darst. von Morpholinbasen dienen. (Patentbl. **21**. 217. DRP. 107510. 16/3. 99.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zum Unlöslichmachen von Caseïn, Albumosen und den flüssigen Umwandlungsprodukten des Leimes oder der Gelatine.* Das durch Patent 99509 geschützte Verf. zum Unlöslichmachen des Albumins und albuminartiger Stoffe mittels Formaldehyds läfst sich auch auf andere Eiweifskörper anwenden; so können Caseïn, Albumosen und die flüssigen Umwandlungsprodukte des Leimes und der Gelatine nach dem erwähnten Verf. unl. gemacht werden. Die unl. Verb. des Formaldehyds mit den genannten Eiweifsstoffen sollen in Form von Schichten, bezw. Überzügen zu technischen Zwecken Verwendung finden, z. B. in der Photographie, in der Verbandstofftechnik etc. (Patentbl. **21**. 217. DRP. 107637. 5/10. 94.; Zus.-Pat. zu 99509. 28/9. 94.; C. **99**. I. 160.)

Schlufs der Redaktion: den 30. April 1900.

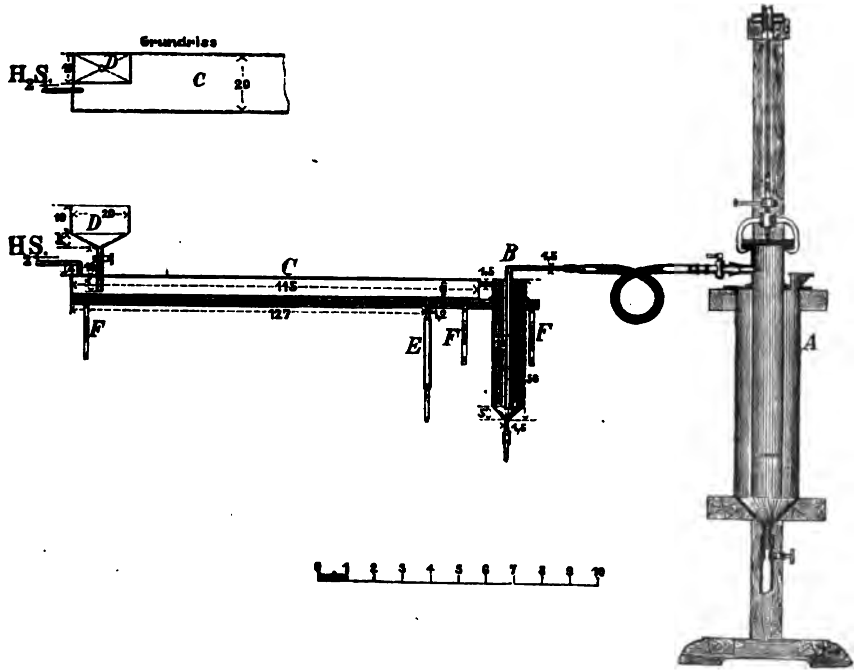
Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 21. 23. Mai.

Anorganische Chemie.

Clemens Winkler, *Über die Darstellung von Schwefelwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffwasser.* Der in Fig. 48 abgebildete App. ermöglicht die gleichzeitige Darst. von H_2S-Gas und -W. in gröfserem Mafsstabe. *A* ist der aus 2 kleineren Cylindern

Die eingeschriebenen Mafse sind Zentimeter. $^3/_{80}$ der natürl. Gröfse.



A. Schwefelwasserstoffapparat.
B. Waschgefäfs. Inhalt: ca. $3^1/_2$ l.
C. Schwefelwasserstoffwasserapparat. Inhalt des Kastens: 17,4 l.
D. Wasserbehälter. Inhalt: $2^1/_2$ l.
E. Abfüllschlauch.
F. Eisenträger.

Fig. 48.

bestehende, vom Vf. bereits früher (Z. anal. Ch. 21. 386; C. 82. 691) beschriebene H_2S-Entwickler; der innere Cylinder ist unten offen, trägt aber oberhalb seiner Mündung einen durchlochten Boden, auf welchem 5 kg Schwefeleisen ruhen; die obere Mündung ist durch eine aufschraubbare Eisenplatte und Kautschukring gasdicht verschlossen. Das Gas entweicht durch den seitlichen, mit Hahn versehenen Bleistutzen aus dem Cylinder, welcher mittels Kette und Sperrrad in die S. eingesenkt, bezw.

aus dieser so weit emporgehoben werden kann, dafs die untere Mündung noch hydraulisch verschlossen bleibt. In den äufseren Cylinder giefst man durch den seitlichen Trichteransatz 16 l verd. Schwefelsäure (2 l S. und 14 l. W.) ein und bedeckt dieselbe, mit wenig Öl oder Petroleum, um das Entweichen von H_2S in die Luft zu verhindern. Beim Neufüllen des App. läfst man die Eisenvitriollsg. durch den am Boden des Cylinders angebrachten Schlauch ab, spült das Schwefeleisen mit W. ab und ergänzt es nach Bedarf. Die Entnahme des Gases erfolgt bei geöffnetem Haupthahn durch kleinere Verteilungshähne; an diese, die gleichfalls völlig zu öffnen sind, schliefst man Gummischläuche mit Schraubenquetschhähnen an, welche eine gute Regulierung des unter einem Druck von 70 cm Fl. stehenden Gasstromes ermöglichen. Soll die H_2S-Entw. aufhören, so verschliefst man Verteilungs- und Haupthahn und windet den Schwefeleisencylinder empor. — Zur Bereitung des *Schwefelwasserstoffwassers* wird das Gas zunächst durch den unten mit Gummischlauch und Glasstabverschlufs versehenen bleiernen Cylinder *B* geleitet, in welchem es mitgerissene Flüssigkeitströpfchen absetzt, dann tritt es in den flachen bleiernen Kasten *C*, der bis zur halben Höhe mit destilliertem W. gefüllt ist und auf einer hölzernen, von eisernen Stützen *F* getragenen Konsole aufruht. Das gesättigte H_2S-W. entnimmt man durch den Schlauch *E*, worauf man alsbald das gleiche Vol. reinen W. in das Gefäfs *D* einfliefsen läfst. — Bezugsquelle für den App. ist die Bleiwarenfabrik der Kgl. Sächs. Hüttenwerke in Halsbrücke bei Freiberg; der Preis beträgt für den kompletten Entwickler ca. 200 Mk., für den App. zur Darst. von H_2S-W. 75 Mk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1040—43. 23/4. [3/4.] Lab. d. Kgl. Bergakad. Freiberg.)

STELZNER.

R. F. Weinland u. **H. Prause**, *Über Verbindungen der Tellursäure mit Jodaten.* Von Verbb. der Jodate mit SS., bezw. Salzen der sechsten Gruppe sind bisher solche mit Schwefelsäure, Chromsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure erhalten worden. Auch die *Tellursäure* vereinigt sich mit Jodaten, und zwar entstanden meist *Tellurmonojodate*, nur im Falle des K-Salzes auch ein *Dijodat*; in Konstitution und B. dürften diese Doppelverbb. den Molybdänjodaten (BLOMSTRAND, ROSENHEIM und LIEBKNECHT) entsprechen:

```
 O          O             O     O
 ··         ··            ··    ··
RO·J  +  HO·Te·OH  =  RO·J—O—Te·OH
 ··         ··            ··    ··
 O          O             OH    O
Jodat  +  Tellursäure  =  Tellurmonojodat.
```

```
   O   O        O           O   O    O
   ··  ··       ··          ··  ··   ··
KO·J—O—Te·OH + J·OK  =  KO·J—O—Te—O—J·OK.
   ·   ··       ··          ·   ··   ·
   OH  O        O           OH  O    OH
K-Tellurmonojodat + K-Jodat = K-Tellurdijodat.
```

Kaliumtellurmonojodat, $J_2O_5 \cdot 2TeO_3 \cdot K_2O \cdot 6H_2O$, scheidet sich aus Lsgg. von Tellursäure und Jodsäure, denen die zur Bindung der Jodsäure nötige Menge KOH zugefügt ist, in Nadeln oder flachen Prismen ab; mit saurer Rk. in W. l. u. daraus unzers. umkrystallisierbar; verwittert über Schwefelsäure nicht, giebt aber bei 100° den gröfsten Teil und bei 250° den Rest des W. ab, der bräunlichgelbe Rückstand l. sich in W. unter Rückbildung des ursprünglichen Salzes. — Das *Rubidiumsalz*, $J_2O_5 \cdot 2TeO_3 \cdot Rb_2O \cdot 6H_2O$, bildet dem K-Salz ähnliche Prismen. — Das *Ammoniumsalz*, $J_2O_5 \cdot 2TeO_3 \cdot (NH_4)_2O \cdot 8H_2O$, scheidet sich in dicken, unregelmäfsig sechsseitigen Platten ab. — Das *Kaliumtellurdijodat*, $J_2O_5 \cdot TeO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$, erhält man am besten aus einer Lösung von 2 Mol. JO_3H, 1 Mol. TeO_4H_2 und 2,1—2,2 Mol. K_2O; glasglänzende, rhomboëderähnliche Krystalle; die wss. Lsg. reagiert sauer und liefert

beim Einengen ein Gemisch des Mono- mit dem Dijodat; das Salz wird erst bei 250° völlig wasserfrei. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1015—18. 23/4. [20/3.] Lab. für angewandte Chemie d. Univ. München.) STELZNER.

William H. Sodeau, *Die Zersetzung von Chloraten. II. Teil. Bleichlorat.* Die Darst. von reinem wasserfreien Bleichlorat und die Prüfung der Prodd. seiner langsamen Zers. wurden schon beschrieben (S. 499). Der feste Rückstand absorbiert Chlor sehr leicht bei der Temperatur der Zers. (ca. 200—400°), es wird daher viel des zuerst entwickelten Chlors wieder absorbiert. Wenn Quantitäten von 1 g unter Atmosphärendruck in Zeiträumen von 15 bis 65 Minuten zers. werden, so schwankt die Menge des abgegebenen Chlors von 45 bis 60,6% der ursprünglich vorhandenen Menge. Die Anwendung eines Stickstoffstroms vergröfserte dieses Verhältnis. 87,5% Chlor war der höchste Wert, wenn die Reabsorption gänzlich eliminiert wurde. Wurde der Druck auf 2 mm reduziert, so wurden nur 81,4% erhalten, doch ist dies wahrscheinlich einer Temperaturerhöhung zuzuschreiben, durch die die Reabsorption erleichtert wurde. Bei heftiger Zers. bei Atmosphärendruck wurde etwas Oxychlorid gebildet und nur etwa 39% Chlor erhalten. Ähnliche Zerss. bei Drucken von 6 bis 20 mm gaben 58,5%, doch ist hierbei immer zu berücksichtigen, dafs die viel höhere Temperatur die Reabsorption begünstigt. Vf. schliefst, dafs die langsame Zers. des Bleichlorats aus zwei unabhängigen Rkk. besteht:

$$1.\ Pb(ClO_3)_2 = PbCl_2 + 3O_2$$
$$2.\ Pb(ClO_3)_2 = PbO_2 + Cl_2 + 2O_2,$$

von denen die letztere etwa die siebenfache Schnelligkeit der ersteren hat. Zu gleicher Zeit geht die Rk.:

$$PbO_2 + Cl_2 = PbCl_2 + O_2$$

in mehr oder weniger grofsem Umfange je nach den Bedingungen vor sich und kann bewirken, dafs eine grofse Menge des Chlors reabsorbiert wird. Der Mechanismus der heftigen Zers. ist wahrscheinlich ähnlich, nur zers. die höhere Temperatur viel Peroxyd unter B. von Oxychlorid. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 88—89. 11/4.) POSNER.

P. Melikoff u. **S. Lordkipanidze**, *Über die Fluorhyperborsäure.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 77—82. — C. **1900**. I. 90 u. 277.) LUTZ.

Moritz Eckardt, *Bestimmung der Volumänderung von Rubidium beim Schmelzen.* Die dilatometrisch festgestellte Volumzunahme beim Schmelzen beträgt 0,016 57 ccm bis 1 g Rubidium. Für 1 g *Cäsium* ist die Volumzunahme 0,013 93 ccm oder 2,627% seines Volums. (WIEDEMANN's Ann. [4] **1**. 790—92. Dresden. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

A. Partheil u. **E. Mannheim**, *Quecksilberantimonid u. Stiboniumverbindungen.* Analog der Einw. von Jodalkyl auf Phosphorquecksilber (S. 586) wurde das Verhalten von C_2H_5J u. C_3H_7J gegen Antimonquecksilber studiert. Es entstehen hier Quecksilberdoppelsalze von Tetraalkylstiboniumjodiden:

$$Sb_2Hg_3 + 8JR = 2(SbR_4J + HgJ_2) + HgJ_2.$$

Diese Doppelsalze gehen mit feuchtem Ag_2O in quaternäre Stiboniumbasen über.

Experimenteller Teil. Bearbeitet von **E. Mannheim**. Durch Einleiten von SbH_3 in eine $HgCl_2$-Lsg. konnte kein Sb_2Hg_3 erhalten werden. *Antimonquecksilber* entsteht dagegen quantitativ, wenn man trockenen SbH_3 über in Bewegung befindliches fein gepulvertes $HgCl_2$, welches mit trockenem Sand und Glasstückchen gemischt ist, leitet (die Abbildung eines passenden App. ist beigefügt). Die Umwandlung verläuft langsam; das $HgCl_2$ wird zuerst gelb, dann braun und zuletzt schwarz. Nach Beendigung der Rk. wäscht man mit absolutem A. und trocknet im Vakuum

über CaO. Zur Darst. der nachstehenden Präparate wurde dieses mit Sand gemischte Sb_2Hg_3 verwendet. Um reines nicht mit Sand vermischtes Sb_2Hg_3, welches jedoch weniger beständig ist, zu bekommen, mufs man anstatt Sand Zucker anwenden, welcher nach beendeter Rk. mit 50%ig. A. ausgewaschen wird. Sb_2Hg_3 ist ein dunkelgraues, in den üblichen Lösungsmitteln unl. Pulver.

Tetraäthylstiboniumquecksilberjodid, $Sb(C_2H_5)_4J + HgJ_2$, entsteht beim Erhitzen von Sb_2Hg_3 (10 g) mit C_2H_5J (25 g) unter Druck im Dampf von sd. Anilin, bis das Reaktionsgemisch intensiv gelb geworden ist. Letzteres wird mit Ä. gewaschen und aus sd. A. krystallisiert. Gelbliche Krystalle, F. 93—95°, unl. in W., Ä., wl. in k. A., ll. in sd. A. u. Aceton. Die Verb. geht mit Ag_2O in alkoh. Lsg. in *Tetraäthylstiboniumhydroxyd*, $Sb(C_2H_5)_4OH$, über. Jodid, $3Sb(C_2H_5)_4J + H_2O$, glänzende Nädelchen, ll. in w. A. Chlorid, kleine hygroskopische Krystalle. $Sb(C_2H_5)_4Cl + HgCl_2$, weifse Oktaeder, F. 141—142°, ll. in A. — $Sb(C_2H_5)_4Cl\cdot AuCl_3 + {}^1/_2H_2O$, F. 178°, l. in A. — $[Sb(C_2H_5)_4Cl]_2\cdot PtCl_4$, gelbrote Oktaeder, wl. in k. W. u. A. — Zum Vergleich wurden die genannten Verbb. auch aus dem nach Löwig und Schweizer dargestellten Tetraäthylstiboniumjodid (aus Antimonkalium und C_2H_5J) dargestellt und als vollkommen damit identisch gefunden.

Tetrapropylstiboniumquecksilberjodid, $Sb(C_3H_7)_4J + HgJ_2$. Darst. wie oben. Gelbe, säulenförmige Krystalle, F. 103,5°, ll. in Aceton, unl. in W. u. Ä. — *Tetrapropylstiboniumhydroxyd*, $Sb(C_3H_7)_4OH$, hygroskopische M. Chlorid, hygroskopische Nadeln. Doppelsalze der salzsauren Base: $HgCl_2$-Doppelsalz, seidenglänzende Nädelchen, F. 120—121°, swl. in Ä., ll. in A. u. Aceton. Au-Salz, gelbe Nädelchen, F. 98°, sll. in w. A., Aceton, swl. in Ä. Pt-Salz, gelbrote, oktaedrische Krystalle, F. 133° (Zers.), ll. in w. W., A., Aceton, swl. in Ä. — Tetrapropylstiboniumpikrat, gelbe Nadeln, F. 67,5°, ll. in w. W., w. A., w. Ä. — Das analog der Äthylverb. nach Löwig und Schweizer dargestellte $Sb(C_3H_7)_4J$ konnte zwar nicht analysenrein erhalten werden, gab aber genau die gleichen Derivate wie die aus Sb_2Hg_3 gewonnene Propylverb. u. war demnach mit letzterer vollkommen identisch. (Arch. der Pharm. **238**. 166—84. 19/4. [18/2.] Bonn.) v. Soden.

M. E. Pozzi-Escot und **H. C. Couquet**, *Neue mikrochemische Reaktion des Palladiums.* Versetzt man eine Palladiumchloridlsg. mit KNO_2 und sofort darauf mit KOH, NaOH oder NH_3, so entstehen sehr schöne orthorhombische, gelbe Krystalle eines *Palladiumkaliumdoppelnitrits*. Bei dieser Rk. mufs eine Erhöhung der Temperatur vermieden werden. (C. r. d. l'Acad. d. sciences **130**. 1073. [17/4.*] Bergerac. Unters.-Lab. von Pozzi-Escot.) Hesse.

Organische Chemie.

M. Höhnel, *Nachtrag zur Arbeit: Die Halogenderivate des Hexamethylentetramins.* Vf. bemerkt, dafs einige der von ihm als neu aufgeführten Hexamethylentetraminderivate (S. 409), wie das Perbromid, Dijodid, Perjodid schon früher von Horton (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1999; C. **88**. 1060) dargestellt worden sind. (Arch. der Pharm. **238**. 163. 19/4. [9/3.] Breslau.) v. Soden.

M. Konowalow, *Über die Salze der Nitroverbindungen mit Stickstoffbasen und die Trennung der Nitroverbindungen von verschiedenem Typus.* Die Ammoniumsalze der Nitroverbb. werden leicht durch wechselseitige Umsetzung der Kalium- oder Natriumsalze mit NH_4Cl erhalten. Sie scheiden sich aus der gesättigten Lsg. des letzteren aus und krystallisieren gut. — Wirkt man auf die Nitroverbb. mit alkoh. Ammoniak ein, so gelangt man gleichfalls oft zu den Ammoniumsalzen. Hierbei geht bei den phenylierten Nitroverbb., wie z. B. beim Diphenylnitromethan, Phenylnitro-

methan, primären Nitromesitylen, die Rk. unter Selbsterwärmung rasch von statten. Primäre Nitroverbb. der Fettreihe reagieren hingegen nur langsam, und sekundäre gar nicht. Diese verschiedene Reaktionsfähigkeit mit alkoh. Ammoniak kann man zur Trennung der Nitroverbb. von verschiedenem Typus benutzen. Läfst man z. B. alkoh. NH_3 auf ein Gemisch von Nitrohexamethylen und Nitromesitylen einwirken, so verändert sich die erste Verb. nicht, die zweite giebt ein wasserl. Ammonsalz.

Die gleiche Eigenschaft, wie NH_3, zeigt Piperidin, es giebt nur mit phenylierten Nitroverbb. gut krystallisierende Salze. Untersucht wurden die Piperidinsalze des Diphenylnitromethans und des primären Nitromesitylens. Farblose Krystalle, die in h. A. ll., in k. A. wl. sind. — Beim Erhitzen der wss. Lsgg. der Ammonsalze entweicht Ammoniak, und es bleiben die Nitroverbb. zurück. Wird das Ammonsalz des Diphenylnitromethans in trockenem Zustande über 150° erhitzt, so entsteht *Benzophenon*. Vielleicht läfst sich derart eine Umwandlung der sekundären Nitroverbb. in Ketone erzielen. Die Ammonsalze der primären Nitroverbb. und die Piperidinsalze geben, in trockenem Zustande über 150° erhitzt, gut krystallisierende Verbb., die noch näher untersucht werden sollen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 73—75. 12/4. [9/12. 1899.] Kiew. Lab. des polytechn. Inst.) LUTZ.

F. Sommer, *Über m-Xylylamin und m-Methylphenyläthylamin.* Als der Vf. *m-Tolunitril*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$, vom Kp. 206—210°, welches er aus m-Toluidin nach SANDMEYER dargestellt hatte, mit A. und Na reduzierte, erhielt er ein Öl vom Kp. 192—195°. Die als „*m-Tolubenzylamin*", $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, bezeichnete Base hätte identisch sein müssen, sowohl mit dem *m-Xylylamin*, das BRÖMME (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2701; C. **88**. 1356) aus m-Xylylphtalimid und Salzsäure bereitet hat, als auch mit dem „*m-Tolylmethylamin*", welches PIEPER (LIEBIG's Ann. **151**. 129), neben der sekundären und tertiären Base, durch Erhitzen von m-Xylylchlorid mit alkoh. NH_3 gewonnen hat. Es zeigte sich aber, dafs die Base in ihren und ihrer Salze Eigenschaften wohl mit der PIEPER'schen, nicht aber mit der BRÖMME'schen Base übereinstimmte; nur der F. der mittels K-Cyanat gewonnenen Harnstoffe war der gleiche. Da der Vf. bei einer Nachprüfung die Angaben BRÖMME's völlig bestätigt fand, so verwandelte er das von ihm erhaltene Amin in den Harnstoff, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Nadeln vom F. 148°, und spaltete den letzteren durch konz. NaOH. Die auf diesem Wege regenerierte Base stimmte nunmehr völlig mit der BRÖMME'schen im Kp. und den Eigenschaften der Salze überein. — Die wss. Lsg. des salzsauren m-Xylylamins reduziert Au-Salze und giebt mit $HgCl_2$ ein Doppelsalz $2C_8H_{11}N \cdot HCl + HgCl_2$; Blättchen; F. 184°; ll. in h. W. — Bei der Einw. von Nitrit auf die salzsaure Lsg. des Amins entstand der *m-Xylylalkohol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (farblose Fl.; Kp. 213—215°), welcher sich durch $K_2Cr_2O_7$ in schwefelsaurer Lsg. zum *m-Xylylaldehyd*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, oxydieren liefs. Lichtbrechendes Öl von starkem Bittermandelölgeruch; Kp. 197—198°. — $NaHSO_3$-Verb. Seidenglänzende Schuppen. — Semicarbazon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln; F. 216°; l. in A., Ä.; unl. in W. — Nach RADZISZEWSI u. WISPEK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1282) aus m-Xylylbromid und KCN bereitetes *m-Xylylcyanid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$, wurde mit A. + Na nach LADENBURG zum *m-Methylphenyläthylamin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, reduziert; stark alkal. reagierende Fl., die aus der Luft begierig CO_2 aufnimmt; Kp_{744}. 214—215°. — Chlorhydrat. Blättchen; F. 159°. — Pt-Salz, $(C_9H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, F. 243° unter Verkohlung. — Au-Salz, $C_9H_{13}N \cdot HAuCl_4$. Goldglänzende Blättchen, die bei 73° sintern u. bei ca. 85° schm.; ll. in w. W., Ä. — Pikrat, $C_9H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen aus A.; F. 173°; unl. in W. — *m-Methylphenyläthylharnstoff*, $C_9H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen; F. 84°. — Die Benzoylverb. des m-Methylphenyläthylamins, $C_9H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, wurde als krystallinische Masse erhalten. — Als das Amin mit o-Xylylenbromid eine Stunde

in A. gekocht wurde, gab es das zu erwartende *N-m-Tolyläthyldihydroisoindol*, $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; die ölige Base wurde in Form ihres Pt-Salzes, $(C_{17}H_{19}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, analysiert, gelbe Kryställchen, welche bei 216° unter Verkohlung schmelzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1073—81. 23/4. [31/3.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

H. Ley, *Beiträge zur Chemie des Quecksilbers. II. Quecksilbersalze von Ketonsäuren und Umwandlung derselben in Quecksilberketonsäuren.* LEY u. KISSEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1357; C. **99**. II. 165) haben gezeigt, daſs die Merkurisalze zahlreicher SS. sich ihrer molekularen elektrischen Leitfähigkeit nach in dieselbe Reihenfolge einordnen lassen, wie die SS. selbst, und daſs man hiernach die Stärke einer S. annähernd feststellen kann [vergl. die analogen Beobachtungen DITTRICH's (Z. physik. Ch. **29**. 449; C. **99**. II. 470) bei den Uranylsalzen]. — Von Salzen der Ketonsäuren wurde bisher das *Hg-Salz der Lävulinsäure*, $C_{10}H_{14}O_6Hg$ (silberglänzende Blättchen) untersucht; die Werte für μ waren klein u. entsprachen ungefähr denen des Hg-Acetats; es steht dies in Einklang mit der Angabe von OSTWALD, die Lävulinsäure sei etwa von der Stärke der Essigsäure. — Die wss. Lsg. des Hg-Lävulinats scheidet mit KJ Hg-Jodid ab; mit NaOH entsteht eine Fällung von HgO, welche sich jedoch im Überschuſs des Reagenzes löst. Es lieſs sich ferner feststellen, daſs 1 Mol. Lävulinsäure bei Ggw. von überschüssigem Alkali zwei Atome Hg in Form des Oxydes schon in der Kälte aufnimmt unter B. eines Gemisches von *Quecksilberlävulinsäuren*, deren Zus. noch nicht sicher ermittelt ist; durch H_2S werden diese SS. in schwefelsaurer Lsg. unter Abscheidung von HgS und Rückbildung von Lävulinsäure zerlegt. — Wie die Lävulinsäure verhalten sich auch andere Ketonsäuren, z. B. Brenztraubensäure, β-Acetisobuttersäure und Acetondicarbonsäure, sowie nach OPPENHEIM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 701) auch der Acetessigester. — Da unzweifelhaft demgemäſs die Carbonylgruppe den Eintritt des Quecksilbers in Kohlenstoffketten erleichtert, so wurden auch SS. mit Äthylenbindungen in dieser Richtung geprüft, da THIELE (LIEBIG's Ann. **306**. 114; Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 666; C. **99**. II. 38; **1900**. I. 807) nachgewiesen hat, daſs Körper mit Doppelbindungen gewisse Eigenschaften der Ketoverbb. aufweisen. In der That zeigte es sich, daſs auch die *Krotonsäure*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot COOH$, sich Hg-Salzen gegenüber ganz wie die Ketonsäuren verhält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1010—14. 23/4. [29/3.] Chem. Inst. der Univ. Würzburg.) STELZNER.

Roland Scholl und **Wilhelm Nörr**, *Über die Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther.* Nach FRIEDEL u. CRAFTS (Ann. Chim. Phys. [6] **1**. 528) entstehen beim Einleiten von Chlorcyan in ein Gemisch von Bzl. und $AlCl_3$ nur kleine Mengen Benzonitril, während sich das Gas gröſstenteils zu Cyanurchlorid polymerisiert; *Bromcyan*, das nach dem Verf. von SCHOLL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1822; C. **96**. II. 480) leicht zugänglich ist, erzeugt bei seiner Einw. auf aromatische KW-stoffe als Hauptprodd. *Kyanidine*, d. h. Derivate des Tricyanwasserstoffs, $\begin{matrix} N{=}CH{-}N \\ HC{=}N{-}CH \end{matrix}$, u. nur untergeordnete Quantitäten von Nitrilen u. Bromarylen. — Aus Phenoläthern u. Bromcyan + $AlCl_3$ entstehen dagegen fast ausschlieſslich *Nitrile* und monobromsubstituierte KW-stoffe, während sich Kyanidine anscheinend gar nicht oder nur in Spuren bilden. Der Unterschied im Verhalten der KW-stoffe und Phenoläther ist wohl darauf zurückzuführen, daſs letztere mit dem Bromcyan so schnell reagieren, daſs diesem keine Zeit bleibt, sich in erheblichem Maſse zu Cyanurbromid zu polymerisieren. — *Benzol* wird, im Gegensatz zu seinen Homologen, von Br·CN + $AlCl_3$ in der Kälte fast gar nicht u. auch

bei längerem Kochen nur langsam angegriffen unter B. von *Kyaphenin*, $C_{21}H_{15}N_3$ (Nadeln aus Eg.; F. 231—232°), u. kleinen Mengen eines Öles, das Brombenzol und vielleicht etwas Benzonitril enthält. — Auf Bromcyan und auf *Benzonitril* für sich wirkt $AlCl_3$ beim Erhitzen polymerisierend; die Ausbeuten sind jedoch gering, immerhin an Cyanurbromid etwa zehnmal so grofs, wie an Kyaphenin. — Durch Eintragen von 7 g $AlCl_3$ in eine auf dem Wasserbade erhitzte Lsg. von 5,7 g BrCN in 5 g *Toluol* und 5 g CS_2 erhält man nach fünfstündigem Erhitzen kleine Mengen eines nach Tolunitril riechenden Öles u. 3,3 g *p-Kyatolin*, $C_{24}H_{21}N_3$. Letzteres krystallisierte aus Toluol + A. in seidenglänzenden Nadeln, die gegen 270° sinterten, bei 275—276° schm., durch Erhitzen mit 25 Tln. konz. Salzsäure auf 220° *p-Toluylsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, ergaben und sich somit identisch erwiesen mit der von Glock (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2652; C. **88**. 1333) aus p-Tolenylimidoäther bereiteten Verb. — *Kyan-o-xylin*, $C_{27}H_{27}N_3$, aus o-Xylol; Nädelchen aus Bzl., die bei 204° sintern und bei 210° unter teilweiser Zers. schm.; gab beim Erhitzen mit Salzsäure *p-Xylylsäure*, $(CH_3)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot COOH$. — *Kyan-m-xylin*, $C_{27}H_{27}N_3$, Blättchen aus Aceton; F. 154—155°; beim Verseifen mit Salzsäure entstand *2,4-Dimethylbenzoësäure*, $C_9H_{10}O_2$, vom F. 126°. — KW-stoffe, bei denen die p-Stellung zu einer Methylgruppe besetzt ist, z. B. p-Xylol und Cymol, reagieren nicht mit Bromcyan und $AlCl_3$. — Durch mehrstündiges Erwärmen eines Gemisches von 49 g BrCN, 50 g *Anisol* und 62 g $AlCl_3$ auf 30° und zuletzt auf 65° bildeten sich geringe Mengen eines Harzes u. 40 g eines gelben Öles, das beim Fraktionieren etwa 2 g *Anisnitril*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (Nadeln aus Lg.; F. 58—59°), und 20 g *p-Bromanisol*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, ergab. Letzteres lieferte beim vierstündigen Erhitzen mit HJ der D. 1,7 auf 140° p-Bromphenol, welches durch Schütteln mit Benzoylchlorid u. NaOH in *p-Bromphenylbenzoat*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, umgewandelt wurde, Blättchen aus A. vom F. 108—109°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1052—58. 23/4. [7/4.] Chem. Lab. d. Techn. Hochschule. Karlsruhe.) Stelzner.

J. T. Hewitt und **W. G. Aston**, *Die Bromierung von Benzolazophenol*. Einer der Vff. hat kürzlich (S. 179 und 332) die Nitrierung von Benzolazophenol mit verdünnter Salpetersäure bei 40—45° beschrieben. Die B. von Benzolazo-o-nitrophenol entsprach der Formulierung des Benzolazophenols als Hydroxylderivat des Azobenzols, war aber nicht vereinbar mit der Struktur eines Chinonphenylhydrazons. Kurz nach der Publikation dieser Resultate teilte Armstrong mit, dafs Brom und Benzolazophenol ein Prod. liefert, das bei der Reduktion p-Bromanilin und Phenol giebt. Die Vff. finden jedoch, dafs das erste Prod. der Einw. von Brom auf Benzolazophenol *Benzolazo-o-dibromphenol* ist, wenn die Bromierung in essigsaurer Lsg. ausgeführt und Natriumacetat zugefügt wird, um die B. von Chinonphenylhydrazonhydrobromid zu verhindern. Bei sorgfältiger Kühlung wird fast quantitative Ausbeute erhalten. Die Verb. schm. bei 136°. Sie bildet ein gut krystallisierendes Natriumsalz, aber kein Chlorhydrat oder Hydrat, wohl aber mit konzentrierter Schwefelsäure ein Sulfat. Die *Acetylverbindung* schm. bei 143°, die *Benzoylverbindung* bei 120° und der *Äthyläther* bei 71°. Letztere Verb. zeigt keine Beweglichkeit der Bromatome; sie bleibt beim Kochen mit Aceton unverändert. Die Substitution anderer Azophenole wird weiter untersucht. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 89. 11/4.) Posner.

L. Vanino und **E. Uhlfelder**, *Über organische Peroxyde*. (IV. Mitteilung.) Während das Acetylperoxyd (Brodie, Liebig's Ann. Suppl. III. 211; Nef, Liebig's Ann. **298**. 287; C. **98**. I. 314) ähnlich explosive Eigenschaften wie der Chlorstickstoff besitzt, ist das Phenylacetylperoxyd (Vanino, Thiele, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1727; C. **96**. II. 422) gänzlich ungefährlich; um die Frage zu entscheiden, ob die Einführung von Halogenen in die Methylgruppe in ähnlicher Weise wie die Substitution durch Phenyl die Beständigkeit des Acetylperoxyds erhöhen würde, wurden

das Mono- und Trichloracetylperoxyd dargestellt. — Für die Bereitung der neuen Verbb. erwies sich die schon von VANINO und THIELE l. c. verwertete Modifikation des Verf. von v. PECHMANN u. VANINO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1510; C. 94. II. 152), d. h. die Oxydation der Säurechloride mit H_2O_2 in Ggw. von Pyridin oder Na-Acetat, statt in ätzalkal. Lsg., meist als sehr vorteilhaft; Bedingung für das Gelingen der Rk. sind ferner: gute Kühlung, kräftiges Schütteln und Rühren, sowie sorgfältiges Auswaschen der erhaltenen Ndd. mit Eiswasser. — *Monochloracetylperoxyd*, $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$, aus 20 g Monochloracetylchlorid u. der doppelten Menge der Theorie 3%iger H_2O_2-Lsg. in Ggw. von Na-Acetat; Nadeln, die im Kapillarröhrchen bei 36° schm. und sich bei ca. 85° zers., beim Erhitzen auf dem Platinblech nur schwach, durch Druck oder Schlag jedoch mit größter Heftigkeit explodieren; die in allen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Gasolin, l. Substanz wird von konz. Mineralsäuren nicht zur Explosion gebracht, detoniert jedoch in Mischung mit Al, PbO_2, S oder $KClO_3$; das Peroxyd wirkt als kräftiges Oxydationsmittel und zers. sich bei längerem Aufbewahren unter Entw. von Ozon. — Das *Trichloracetylperoxyd*, $CCl_3 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CCl_3$, aus Trichloracetylchlorid, H_2O_2 und Na-Acetat darstellbar, wurde nur in geringer Menge erhalten; es zers. sich äußerst rasch u. verpufft auf dem Platinblech, explodiert jedoch nicht durch Schlag oder Reiben mit einem harten Gegenstand. — Das *m-Nitrobenzoylperoxyd*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, ist von BRODIE (l. c.), sowie von VANINO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2004; C. 97. II. 896) durch Nitrieren von Benzoylperoxyd gewonnen worden; zu seiner Darst. kann man auch ein gekühltes Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure verwenden, was insofern bemerkenswert ist, als letztere S. für sich das Peroxyd explosionsartig zers. Am bequemsten wird die Verb. durch Einw. von in Aceton gel. m-Nitrobenzoylchlorid auf H_2O_2 bei Ggw. von NaOH oder Pyridin hergestellt. Krystalle aus Essigester; F. 139°; beim Erwärmen mit A. tritt Zers. ein. — *p-Nitrobenzoylsuperoxyd*, $C_{14}H_8O_8N_2$, aus p-Nitrobenzoylchlorid und H_2O_2 unter Zusatz von Pyridin; gelbe Krystalle aus Essigester; F. 151°. — Bei Versuchen, das *o-Brombenzoylperoxyd*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Br$, durch Bromieren von Benzoylsuperoxyd darzustellen, trat zwar eine in CS_2 ruhig verlaufende Reaktion ein, die jedoch nur Brombenzoësäure, bezw. Benzoësäure ergab. In ähnlicher Weise wirkte auch Jod. Die Umsetzung von o-Brombenzoylchlorid mit H_2O_2 und Pyridin lieferte dagegen die gesuchte Verb. mit einer Ausbeute von 50% der Theorie; Nadeln aus Essigester, die bei 114° verpuffen; ll. in Ä., Bzl., Chlf., Essigester, CS_2; wl. in Lg., unl. in Gasolin. — Die analoge *m-Verbindung* krystallisiert aus Lg. und schm. bei 132° unter Zers. — Zur Darst. des *p-Brombenzoylsuperoxyds*, $C_{14}H_8O_4Br_2$, trägt man in viel Aceton gel. p-Brombenzoylchlorid in mit NaOH alkalisiertes H_2O_2 ein, ohne die Temperatur über +5° steigen zu lassen; Krystalle aus Essigester oder Lg., die bei 152° verpuffen. — Die Einw. von H_2O_2 auf *o-Jodbenzoylchlorid* in alkal. Lsg., die man am besten bei 18° verlaufen läßt, giebt kein einheitliches Prod.; neben Jodbenzoësäure erhält man einen körnigen Nd., der nach dem Waschen mit W., A. und Ä. zwischen 68—90° schm., auf dem Platinblech verpufft, sodaunl. ist und mit Diphenylamin in konz. Schwefelsäure Blaufärbung giebt. Anscheinend liegt hier ein Gemisch von *Jodbenzoylperoxyd* und *Jodosobenzoylperoxyd* vor; letzteres läßt sich in etwas reinerer Form (unl. Nädelchen aus Bzl. + Lg.; F. 178° unter Zers.) dem Gemenge durch k. Bzl. entziehen. — Kocht man jedoch das Rohprod. oder die bei 178° schm. Substanz mit Eg. aus, so fällt Gasolin aus der Lsg. einen weißen Nd., der sich durch Umkrystallisieren aus W. in kleine Nädelchen vom F. 228° umwandelt, welche die Zusammensetzung einer *Jodosobenzoësäure*, $OJ \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, zeigen und bei der Oxydation die *Jodobenzoësäure*, $O_2J \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, von V. MEYER und HARTMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1600; C. 94. II. 280) ergeben. — Die Jodososäure der Vff. besitzt annähernd den F. der Jodosobenzoësäure,

die V. MEYER u. WACHTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2632; C. **92**. II. 740) entdeckt und V. MEYER und ASKENASY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1354; C. **93**. II. 366) später näher untersucht haben, sie unterscheidet sich jedoch von letzterer durch viel gröfsere Löslichkeit in W., Krystallform, durch die Eigenschaft, mit Alkalien farblose Lsgg. zu geben, u. durch die Indifferenz gegen Essigsäureanhydrid. Ob hier Isomerie in dem Sinne vorliegt, dafs die MEYER'sche, mit Acetanhydrid glatt ein Acetylderivat liefernde S. die schon von ihren Entdeckern, sowie von WILLGERODT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1803; C. **93**. II. 429) in Betracht gezogene tautomere Formel $C_6H_4{<}^{J(OH)}_{CO \cdot O}$ besitzt, während die S. der Vff. die wahre Jodosobenzoësäure, $OJ \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, ist, oder ob eine Polymerie vielleicht der Art anzunehmen ist, dafs eine der beiden SS. eine Bisjodosoverb. $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot J{<}^{O}_{O}{>}J \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, darstellt, konnte noch nicht entschieden werden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1043—51. 23/4. [28/3.] Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Leone Pesci, *Organoquecksilberverbindungen der Benzoësäure. Oxymerkurobenzoësäureanhydrid*, $Hg \cdot C_6H_4 \cdot CO$ (mit O-Brücke), inneres Anhydrid der unbeständigen *Oxymerkurobenzoësäure*, $OH \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, entsteht beim Zusammenschmelzen von 32 g Quecksilberacetat und 20 g Benzoësäure. Man läfst die Schmelze in W. erkalten, löst sie nach dem Zerpulvern durch Behandeln mit W. u. Ammoniak, kocht die abfiltrierte Lsg. etwa 2 Stdn. mit 70 g krystallisierter Soda, filtriert nach dem Erkalten, leitet einen CO_2-Strom durch die Lsg. u. behandelt den abgeschiedenen Nd. nach dem Waschen so lange mit Ammoniumcarbonat, bis alles gelöst ist. Aus dieser hellgelb gefärbten Lsg. scheidet sich alsdann das Oxymerkuroammoniumbenzoat aus, aus dem das Anhydrid a) als weifses amorphes Pulver durch Zers. desselben mittels überschüssiger Essigsäure, oder b) als krystallinische M. durch Überführung desselben in das Natriumsalz und Zers. desselben mittels CO_2 erhalten wird. Das Oxymerkurobenzoësäureanhydrid, unl. in den gewöhnlichen Solvenzien, ist ziemlich beständig gegen Mineralsäuren und bildet drei Reihen von Salzen der Typen a, b, und c.

a) $HO \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot COOM$; b) $X \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot COOH$; c) $X \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot COOM$.

Diese Salze sind sämtlich sehr leicht dissociierbar und daher sehr schwer zu reinigen. Das Quecksilber selbst nimmt in allen diesen Verbb., wie Vf. bereits (Gaz. chim. ital. **23**. I. 521) bewiesen hat, die p-Stellung ein. — *Salze der Oxymerkurobenzoësäure*: Ammoniumsalz, $HO \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot COONH_4$. Dünne, glänzende Nadeln, l. in k. W., die an der Luft langsam NH_3 verlieren, durch SS., inbegriffen Kohlensäure, unter Rückbildung des Oxymerkurobenzoësäureanhydrids zers. werden. Barytsalz, $Ba(HO \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot COO)_2$. B. Beim Auflösen des betreffenden Anhydrids in Barytwasser. Stark kaustische Nadeln, die an der Luft gierig CO_2 anziehen. Kalksalz, $Ca(HO \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot COO)_2$. B. Bei der Dest. einer abfiltrierten Lsg. des Anhydrids in Kalkwasser im Wasserstoffgasstrom. Weifses Pulver, das noch durch Kalkhydrat verunreinigt war. Magnesiasalz, $Mg(HO \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot COO)_2$, in analoger Weise wie das Kalksalz bereitet, stellt ein weifses, amorphes, leichtes Pulver dar, das auch nicht ganz analysenrein erhalten werden konnte. *Isoamylaminderivat*, $HO \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot COOH \cdot C_5H_{11}NH_2$. B. Zu einer Lsg. von Isoamylamincarbonat fügt man bis zur Sättigung Oxymerkurobenzoësäureanhydrid. Farblose Krystalle. *Benzylaminderivat*, $HO \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot COOH \cdot C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$, wurde in analoger Weise in farblosen, glänzenden Krystallen erhalten. — *Chlormerkurobenzoësäure*, $ClHg \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. B. Beim Fällen einer wss. Lsg. eines ihrer Alkalisalze mittels Essigsäure. Farbloses krystallinisches Pulver, l. in sd. W. und in sd. A. *Salze*: Natriumsalz, $Na(Cl \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot COO) + 2^1/_2H_2O$. B. Zu einer k. gesättigten wss. Lsg. von NaCl fügt man unter

Erhitzen auf dem Wasserbade so viel Oxymerkurobenzoësäureanhydrid, als sich darin löst. Krystallinisches Pulver, das nach dem Erhitzen auf 60° sich aus der abfiltrierten Fl. in farblosen hexagonalen Krystallen absetzt, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Ammoniumdoppelsalz, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot COO \cdot NH_4 \cdot 2NH_4Cl$. B. Bei der Behandlung des Oxymerkurobenzoësäureanhydrids mit einer konz. Lsg. von Chlorammonium. Dünne Nadeln. *Anilinverbindung*, $Cl \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot COOH \cdot C_6H_5 \cdot NH_2$. B. Man fügt zu der in A. suspendierten, zum Sieden erhitzten Chlormerkurobenzoësäure Anilin bis zur vollständigen Lsg. der S. Dünne, farblose Nadeln. — *Brommerkurobenzoësäure*, $BrHg \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, entsteht bei der Behandlung einer Lsg. von Oxymerkurobenzoësäureanhydrid in Bromkalium mit verd. Essigsäure. Aus sd. A. Nadeln. *Salze*: Natriumsalz, $BrHg \cdot C_6H_4 \cdot COONa + 4H_2O$. B. Beim Erhitzen einer Lsg. von 30 g NaBr in 60 ccm W. mit 3 g des Anhydrids. Farblose Krystalle, die ihr Krystallwasser schon beim Stehen über H_2SO_4 verlieren. Kaliumsalz, $BrHg \cdot C_6H_4 \cdot COOK$, in gleicher Weise aus einer Lsg. von 5 g KBr in 30 g W. und 2 g Anhydrid dargestellt, bildet eine krystallinische M., die durch Erhitzen auf 50° gereinigt wird. Barytsalz, $Ba(BrHg \cdot C_6H_4 \cdot COO)_2 + 3H_2O$, bildet dünne Nadeln, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. — *Jodmerkurobenzoësäure*, $JHg \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, entsteht bei der Zers. der wss. Lsg. eines Jodmerkurobenzoats mittels Essigsäure in Form eines weifsen pulverigen Nd., der jedoch äufserst leicht sich zers. und verändert. *Salze*: Natriumsalz, $JHg \cdot C_6H_4 \cdot COONa$. B. Beim Erhitzen einer Lsg. von 1,5 g NaJ in 20 ccm W. mit 3,2 g Oxymerkurobenzoësäureanhydrid auf 40—50°. Farblose Nadeln. Kaliumsalz, $JHg \cdot C_6H_4 \cdot COOK$, in gleicher Weise aus einer Lsg. von 2 g KJ in 15 ccm W. und 4 g Anhydrid dargestellt, liefert nur beim schnellen Abkühlen der filtrierten Lsg. farblose glänzende Krystalle, l. in k. W., während beim längeren Stehenlassen mit den Mutterlaugen sich eine gelatinöse M. abscheidet. Barytsalz, $Ba(JHg \cdot C_6H_4 \cdot COO)_2$, wurde aus dem frisch bereiteten Kaliumsalz durch Umsetzung mit Bariumjodid als weifser krystallinischer Nd., wl. in W., erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 255—62.) ROTH.

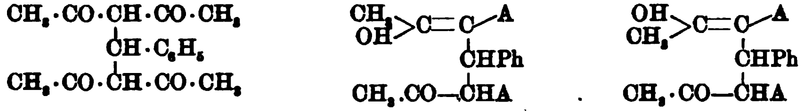
C. G. L. Wolf, *Der Schmelzpunkt von Formylphenylessigester*. Der Vf. hat beobachtet, dafs Formylphenylessigester bei genügend langem Erhitzen in zugeschmolzenen Kapillaren oberhalb 50° schm., unterhalb dieses Punktes aber fest bleibt, und leitet daraus den Schlufs ab, dafs bei 50° der feste Stoff mit der Lsg. und mit Dampf im Gleichgewicht ist. — Wird ein längere Zeit auf 100° erhitztes Gemisch der tautomeren Formen rasch auf —80° abgekühlt, so erstarrt dasselbe zu einer glasartigen Masse, welche beim Entfernen der Kältemischung wieder fl. wird, aber rascher Krystalle der Formylverb. abscheidet, als wenn das Gemisch nicht gekühlt wird. — Im Anschlufs an diese Mitteilungen erörtert der Vf. an einer schematischen Zeichnung die Erstarrungs- und Krystallisationserscheinungen für Formylphenylessigester und andere tautomere Stoffe. Die Abhängigkeit der Zus. der Lsg. von der Temperatur konnte nicht angegeben werden, dagegen glaubt der Vf., dafs der Betrag der Umwandlung aus kalorimetrischen Beobachtungen geschätzt werden kann. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 123—29. 19/4. Cornell University.) BÖTTGER.

L. Preufs und **A. Binz**, *Darstellung von Anthranilsäure aus Orthonitrotoluol*. GREIFF hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 288) o-Nitrotoluol durch Einträufeln von Brom in Dibromanthranilsäure umgewandelt, welche durch Behandeln mit Natriumamalgam in Anthranilsäure übergeht. HAYDUCK hat (LIEBIG's Ann. **172**. 207) geringe Mengen Anthranilsäure durch Verschmelzen von o-Amido-p-toluolsulfosäure mit festem KOH, erhalten. PREUSS und unabhängig SEIDEL haben gefunden, dafs bei Vereinigung beider Methoden auf einfache Weise Anthranilsäure entsteht. Vff. haben diese Umsetzung studiert.

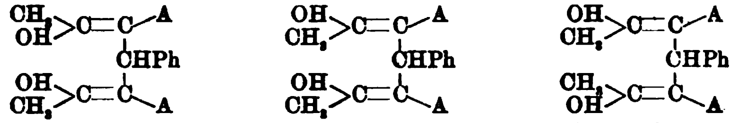
Anthranilsäure bildet sich schon in der Kälte bei längerem Stehen von o-Nitro-

toluol mit KOH in A. Bei der von Reverdin und La Harpe (Bull. Soc. Chim. Paris 50. 44) zur Reinigung des o-Nitrotoluols von p-Nitrotoluol angegebenen Methode bilden sich ebenfalls deutlich nachweisbare Mengen von Anthranilsäure. Ohne Anwendung von A. verläuft die Einw. sehr stürmisch, bis zur Explosion. Bei Anwendung von festem KOH ist die Ausbeute nur gering. Am besten erhitzt man 1 Tl. o-Nitrotoluol mit 1 Tl. KOH und $^1/_2$ Tl. W. 5 Stunden am Rückflufskühler in einem mit Glasperlen beschickten Kolben. Hierbei entstehen geringe Mengen CNH. Die Umwandlung des o-Nitrotoluols geht ohne Vermittelung des Luftsauerstoffs vor sich. Bei Verwendung verdünnteren Alkalis bilden sich nur Spuren von Anthranilsäure, weshalb früher Klinger (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 941) nur bis zu Azo- und Azoxysäuren gekommen ist. (Z. f. angew. Ch. 1900. 385—86. 17/4. Pharmakol. Inst. d. Univ. Bonn.) Woy.

Roberto Schiff, *In bezug auf die Bereitung und die Konfiguration der 6 möglichen isomeren inaktiven Benzalbisacetylacetone.* Vf. stellte folgende *Benzalbisacetone* dar: 1) ein Diketo-Prod. der Konfiguration I, F. 163°, 2) ein isomeres trans Keto-Enol-Prod. (II), F. 182°, 3) ein analoges cis Keto-Enol-Prod. (III), F. 123°, 4) ein trans-trans Dienol-Prod. (IV), F. 91°, 5) ein cis-trans Dienol-Prod. (V), F. 93°, und 6) ein cis-cis Dienol-Prod. (VI), F. 125°. Ferner erhielt Vf. noch eine Substanz, F. 168°, wahrscheinlich ein allelotropes Gemisch von 2) und 4), sowie schliefslich ein ebensolches Gemisch der Formen 3) und 5), F. 110—112°. In den Formelbildern I—VI bedeutet A die Acetylgruppe, Ph die Phenylgruppe, während die Bezeich-



I. Diketo II. Keto-Enol trans III. Keto-Enol cis



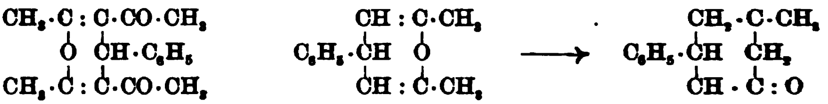
IV. Dienol trans-trans V. Dienol cis-trans VI. Dienol cis-cis

nungen „cis“ und „trans“ sich auf die relative Stellung der beiden elektronegativen Gruppen (Hydroxyl- und Acetylgruppen) im Molekül des Acetylacetons beziehen. Die Konstitution der isomeren Benzalbisacetone ergab sich, nach ihrer Scheidung in Keto- und Enolformen auf Grund ihres Verhaltens gegen Eisenchlorid, daraus, dafs die Ketoformen in ihrer begünstigten Konfiguration, bei der sich die Methylgruppe über der Acetylgruppe, der Sauerstoff über dem Wasserstoff und der Methingruppe befindet, bei der Enolisierung „trans“-Enolformen liefern.

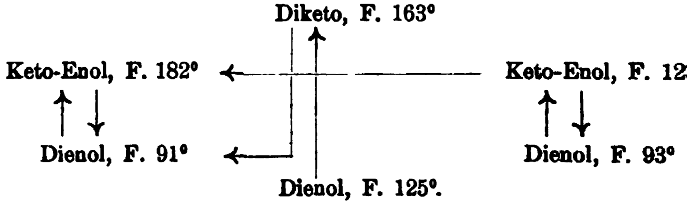
Darstellungsweise der Benzalbisacetylacetone, $C_{17}H_{20}O_4$, im allgemeinen. Fügt man zu einem Gemisch von 2 Mol. Acetylaceton und 1 Mol. Benzaldehyd in 70°/$_0$igem A. 1—2°/$_0$ Piperidin, so erhält man je nach der Anfangstemperatur entweder nur das Benzalbisacetylacetongemisch, F. 168°, oder die cis Keto-Enolform, F. 123°, zugleich mit der Dienolform, F. 125°. — *Trans-Keto-Enol-Benzalbisacetylaceton*, F. 182°, bildet sich aus dem in direkter Rk. entstehenden Benzalbisacetylacetongemisch, F. 168°, ll. in A., swl. in Bzn., beim zweistündigen Erhitzen desselben mit der zwei- bis dreifachen Menge Bzn. auf 170 oder 200°. Aus Bzn. Blättchen, swl. in k. Ä. und Lg., die äufserst leicht in die ursprüngliche Verb., F. 168°, übergehen, der sie in ihrem chemischen Verhalten völlig gleichen. Ihre alkoh. Lsg. reagiert nicht mit Eisenchlorid. Bei der Enolisierung mittels geringer

Mengen Natrium in reinem absol. A. liefert dieses trans-Keto-Enol — und daraus ergiebt sich seine Konstitution — ein *trans-trans-Dienol*, $C_{17}H_{20}O_4$, aus sd. Lg. glänzende Prismen, F. 91—92°, die in alkoh. Lsg. sich mit $FeCl_3$ rot färben. Mit verd. NaOH liefert das Dienol dasselbe gelbe *Öl*, das auch bei der Einw. von NaOH auf das trans-Keto-Enol, F. 182°, und das Benzalbisacetylacetongemisch entsteht. Das Dienol, F. 91—92°, ist sehr wenig stabil, es geht beim Schmelzen und auch beim Umkrystallisieren aus A. in die Mischform, F. 168°, über, in die auch das Keto-Enol, F. 182°, leicht übergeführt wird. Auffallenderweise giebt die Verb., F. 168°, nicht die $FeCl_3$-Rk. in der Kälte. Bei der Enolisierung des trans-Keto-Enols, F. 182°, u. der Mischform, F. 168°, mittels 95%igem A. und ca. 2 Atomen Natrium resultiert schliefslich ein dichter, farbloser Sirup, $C_{17}H_{18}O_3$ (VII.), der für das innere *Anhydrid* des *Dienolbenzalbisacetylacetons* anzusehen ist. Dasselbe liefert mit verd. NaOH unter Essigsäureabspaltung und Umlagerung des zuerst entstehenden Prod. (VIII.) ein farbloses Öl, $C_{13}H_{14}O$, das sich identisch erwies mit dem *2-Methyl-5-phenyl-Δ_1-cyklohexenon* (IX.) von Knoevenagel (Liebig's Ann. **281**. 78). Dasselbe bildet sich auch bei längerer Einwirkung von verdünnter NaOH auf das Dienol, F. 91°,

VII. VIII. IX.



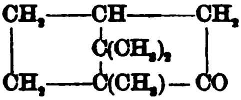
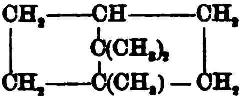
auf die Mischform, F. 168°, und das trans-Keto-Enol, F. 182°, und liefert ein in schweren, farblosen Nadeln krystallisierendes *Oxim*, $C_{13}H_{15}NO$, F. 114—115°. — *Cis-Keto-Enol-Benzalbisacetylaceton*, $C_{17}H_{20}O_4$, F. 123°, wl. in sd. W., zl. in k. A., in Bzn. und Ä., swl. in sd. Lg., entsteht nur bei niederer Temperatur. Giebt mit A. und $FeCl_3$ die Farbenrk. nur, wenn man es zum Sd. erhitzt. Seine Konstitution ergiebt sich einmal aus seiner Ähnlichkeit mit der trans-Keto-Enolform, F. 182°, sowie daraus, dafs es bei der Enolisierung mit Natrium in 100%ig. A. ein *cis-trans-Dienol*, $C_{17}H_{20}O_4$, F. 93—94°, l. in organischen Solvenzien mit Ausnahme von Lg., unl. in W., liefert. Dieses Dienol reagiert mit $FeCl_3$ und geht beim Erhitzen über seinen F., sowie beim Umkrystallisieren aus einem sd. Gemisch von Bzn. und Lg. in ein Isomeres, F. 110—112°, über, das wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Acetone, F. 93° und F. 123°, ist. — *Cis-cis-Dienol-Benzalbisacetylaceton*, $C_{17}H_{20}O_4$, F. 125°, ll. in organischen Solvenzien, findet sich in den Mutterlaugen des Acetons, F. 123°; giebt mit $FeCl_3$ starke Rk. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Dienolen ist dieses Dienol äufserst stabil, kann unverändert aufbewahrt, erhitzt und umkrystallisiert werden und läfst sich nur schwer ketisieren. Letzteres gelingt beim Erhitzen des Dienols mit 8—10 Tln. rauchender HCl. Das *Diketobenzalbisacetylaceton*, $C_{17}H_{20}O_4$, F. 163°, aus Bzn. + Lg. feine Nadeln, ll. in w. A., swl. in sd. W. und w. Ä., reagiert nicht mit $FeCl_3$ und ist sehr beständig gegen NaOH. — Es gelang Vf., noch die *maleïnoide cis-Keto-Enolform*, F. 123°, in die *fumaroide trans-Keto-Enolform*, F. 182°, sowie das Diketoderivat, F. 163°, in das trans-trans-Dienol, F. 91°, überzuführen, so dafs, schematisch ausgedrückt, die sechs isomeren Benzalbisacetylacetone folgende Übergänge untereinander zeigen:



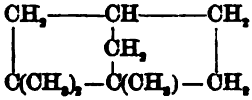
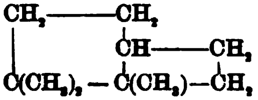
Von sämtlichen in der Abhandlung beschriebenen Benzalbisacetylacetonen hat Vf. auch die DD. bestimmt. Den Schlufs der Arbeit bilden theoretische Betrachtungen und Erklärungen betreffend die Synthesen dieser Verbb. u. ihre Existenzfähigkeit, doch mufs in bezug hierauf auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 201—24. 31/3. [Juli 1899.] Pisa.) Roth.

M. Konowalow, *Über eine bequeme Darstellungsweise des Menthens und Camphens aus den entsprechenden Alkoholen*. Erhitzt man Borneol oder Menthol unter beständigem Rühren mit verd. H_2SO_4 (1 Teil S. und 2 Teile W.) auf 60—100° im Verlauf von 6—8 Stdn., so erhält man *Camphen* u. *Menthen* in einer Ausbeute von 90°/₀. Diese Methode erwies sich auch als praktisch zur Darst. anderer KW-stoffe aus den AA. Aus Pulegon erhielt Vf. nach dieser Methode *Methylcyklohexamethylenketon*, worüber noch näher berichtet werden soll. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 76—77. 12/4. [9/12. 1899.] Kiew. Lab. des polytechn. Inst.) Lutz.

Ossian Aschan, *Über Camphan*. Der Vf. ging von dem Gedanken aus, dafs man über die Konstitution des *Camphers* Aufklärung erhalten müfste, wenn es gelänge, den Campher, $C_{10}H_{16}O$, in Camphan, $C_{10}H_{18}$, überzuführen, ohne dafs der Ersatz des O-Atoms durch H_2 von sterischen Umlagerungen des Moleküls begleitet wäre. Ist der Campher im Sinne der Bredt'schen Formel I. konstituiert, so sollte sich hierbei das völlig symmetrische und deshalb inaktive Camphan II. ergeben; sind

I.  II. 

dagegen Formeln wie diejenigen von Perkin jun. oder Bouveault zutreffend, so sollte man die unsymmetrischen und aktiven Camphane III. oder IV. erhalten. —

III.  IV. 

Zur Ausführung seiner Verss. verwendete der Vf. ein *Pinenhydrojodid*, $C_{10}H_{17}J$, welches nach den Unterss. von Wagner und Brickner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2302; C. **99**. II. 806) für den vorliegenden Zweck besonders geeignet sein mufste. Er erhielt jedoch, als er nach den Angaben der genannten Forscher ein *d*-Pinen (Kp. 155,5—156,5°) aus amerikanischem Terpentinöl in das Hydrojodid überführte, ein Prod., das zwar den richtigen Jodgehalt und den F. —3° aufwies, das sich aber durch den Kp_{26}. 162—164° und den fast gänzlichen Mangel optischer Aktivität von dem Pinenjodhydrat von Wagner und Brickner unterschied. Durch Reduktion dieses Hydrojodids in Eg. mit Zinkstaub + HJ wurde ein *Camphan*, $C_{10}H_{18}$, erhalten, das sich aus Methylalkohol in charakteristischen, regelmäfsig sechsseitigen Blättchen vom F. 153—154° und Kp. 160° ausschied und inaktiv war. — Leider ist hierdurch für die Lsg. des Problems nichts gewonnen, weil die optische Aktivität des Ausgangsmaterials nicht sicher feststeht; im übrigen ist das Camphan des Vf.'s identisch mit den von Kachler und Spitzer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 615. 2236), v. Rosenberg, sowie von Semmler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 774; C. **1900**. I. 856) auf anderen Wegen erhaltenen Präparaten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1006—10. 23/4. [5/4.] Univ.-Lab. Helsingfors.) Stelzner.

J. Bertram u. J. Helle, *Über Isofenchylalkohol*. Behandelt man eine fenchonreiche Fenchelölfraktion (Kp. 190—195°) in alkoh. Lsg. mit Na, so läfst sich aus

dem Reduktionsprod. mittels Phtalsäureanhydrid reiner *D-l-Fenchylalkohol*, F. 45°, Kp. 201—202°, Kp_{11}. 91—92°, $[\alpha]_D$ = —10,9° (10°/$_0$ alkoh. Lsg.) isolieren. Durch Oxydation mit BECKMANN'scher Chromsäuremischung erhält man daraus reines, beim Abkühlen krystallisierendes *d-Fenchon*, Kp. 191—192°, D_{18}. 0,952, $n_{D_{17}}$ = 1,46337, $[\alpha]_D$ = +59,4° (ohne Lösungsmittel). — *Fenchylphenylurethan*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$, breite Nadeln oder Blättchen (aus verd. A.), F. 82—82,5°. — *Fenchylformiat*, $HCO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Flüssig, Kp_{40}. 115°, Kp_{13}. 84—85°, D_{15}. 0,988, α_D = —73° 14'. — *Fenchylacetat*, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Flüssig, Kp_{10}. 88°, D_{15}. 0,9748, $[\alpha]_D$ = —58,08°. — *Fenchylbenzoat*, dickes, nicht krystallisierendes, mit Wasserdampf schwer flüchtiges Öl. — *Fenchylphtalsäure*, $C_6H_4(COOH)CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. B. aus äquimolekularen Mengen Fenchylalkohol u. Phtalsäureanhydrid bei 150—180°; Krystalle (aus verd. A.), F. 145—145,5°.

Zur Darst. optisch aktiven *Fenchens* läfst man am zweckmäfsigsten Fenchylchlorid in erhitztes Chinolin eintropfen; der so erhaltene KW-stoff siedet bei 154—156° u. besitzt durchschnittlich D_{18}. 0,8660—0,8665, n_D = 1,46733—1,46832 und in den meisten Fällen Linksdrehung, gelegentlich aber auch, u. zwar je nach der Drehungsintensität des verwendeten Fenchylchlorids (vgl. WALLACH, LIEBIG's Ann. **302**. 376; C. **98**. II. 1053), Rechtsdrehung. D-l-Fenchen liefert beim Behandeln mit Eg. und verd. H_2SO_4 das Acetat des Isofenchylalkohols.

Isofenchylalkohol, $C_{10}H_{18}O$ (C. **98**. II. 985). Borneolähnlich riechende Nadeln (aus A. krystallisiert u. dann sublimiert). F. 61,5—62°, Kp_{13}. 97—98°; im geschm. und unterkühlten Zustande bestimmt: D_{15}. 0,9613, $n_{D_{15}}$ = 1,48005, α_D = —25,73° (10°/$_0$ige alkoh. Lsg.). — *Isofenchylphenylurethan*. Krystalle (aus verd. A.), F. 106 bis 107°, sll. in organischen Lösungsmitteln. — *Isofenchylacetat*, Kp_{14}. 98—99°, D_{15}. 0,974, α_D = —10° 58'. — *Isofenchylphtalsäure*. B. aus gleichen Molekülen, Isofenchylalkohol und Phtalsäureanhydrid bei 150°; Krystalle (aus verd. A.), F. 149—150°.

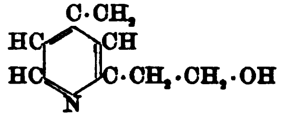
Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$. Aus Isofenchylalkohol und $ZnCl_2$ in Bzl.; flüssig, riecht fenchenähnlich, Kp. 155—156°, D_{17}. 0,8636, $n_{D_{17}}$ = 1,46862, $\alpha_{D_{17}}$ = +15°46'; wahrscheinlich nicht identisch mit Fenchen. — *Keton*, $C_{10}H_{16}O$. Aus Isofenchylalkohol durch Oxydation mit CrO_3-Gemisch entstehend; flüssig, erstarrt nicht in Kältemischung, Kp. 193—194°, D_{15}. 0,950, n_D = 1,46189, α_D = —8°25'. Liefert bei der Reduktion mit Na in alkoh. Lsg. einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Kp_9. 83—84°, dessen saures Phtalat bei 110—111° schmilzt. *Oxim*, $C_{10}H_{16}$: NOH. Säulen oder Prismen (aus verd. A.), F. 82°.

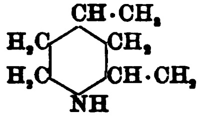
Isofenchylalkohol bildet sich also in derselben Weise aus Fenchen, wie Isoborneol aus Camphen; beide AA. unterscheiden sich aber wesentlich in ihrem Verhalten namentlich bei der Oxydation, denn Isoborneol geht wieder in Campher über, während Isofenchylalkohol ein mit Fenchon isomeres Keton liefert. (J. pr. Chem. II. **61**. 293—306. 26/4. [März.] Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) HELLE.

H. A. D. Jowett, *Ein neues Glucosid aus Weidenrinde.* Bei Gelegenheit der Unters. einer Rinde, die als solche von schwarzer Weide bezeichnet, aber mit Sicherheit nur als irgend eine Spezies von Salix identifiziert werden konnte, wurde gefunden, dafs das darin enthaltene Glucosid nicht Salicin, sondern eine neue Verb. war. Die chemische Unters. zeigte, dafs sie das Glucosid des m-Oxybenzaldehyds ist. Sie wird vorläufig als *Salinigrin* bezeichnet. Die Rinde enthält etwa 1°/$_0$ dieser Verb., die eine weifse krystallinische Substanz vom F. 195° vorstellt, l. in 52,2 Teilen W. und in 218,2 Teilen A. bei 15°. Linksdrehend. $[\alpha]_D^{15}$ = —87,3°. Sie ist scharf von Salicin unterschieden, indem sie mit Schwefelsäure eine farblose, Salicin aber eine blutrote Lsg. liefert. Sie hat die Zus. $C_{13}H_{16}O_7$ und spaltet sich bei der Hydrolyse in d-Glucose und m-Oxybenzaldehyd. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 89—90. 11/4.) POSNER.

A. Ladenburg und **K. Scholtze**, *Über α-α₁-Methylpyridincarbonsäure.* Durch geeignete Oxydation des *α-α₁-Lutidins*, $(CH_3)_2C_5H_3N$ (LADENBURG, LIEBIG's Ann. **247**. 1; C. **88**. 1180), aus welchem bereits die *α-α'*-Pyridindicarbonsäure gewonnen wurde, läfst sich auch die Monocarbonsäure, d. h. die *α-α₁-Methylpyridincarbonsäure*, $CH_3 \cdot C_5H_3N \cdot COOH$, erhalten. Erwärmt man 10 g Base mit 30 g 3%iger $KMnO_4$-Lsg. auf 50—60°, so fällen Cu-Salze die entstandene S. in Gestalt hellblauer, in W. wl. Kryställchen der Zus. $(C_7H_6O_2N)_2Cu + H_2O$, welche sich bei 252—253° zers. — Die aus dem Salz isolierte S. schied sich in glänzenden, schon in k. W. ll. Nädelchen der Formel $C_7H_7O_2N + H_2O$ ab, welche im Krystallw. bei 95° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1081. 23/4. [31/3.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

Otto Engels, *Über Anlagerung von Formaldehyd an α-γ-Lutidin und Spaltung des α-γ-Lupetidins in seine optischen Isomeren.* Erhitzt man 10 g *α-γ-Lutidin*, $(CH_3)_2C_5H_3N$, mit der berechneten Menge 40%iger Formaldehydlsg. auf 135—140°, entfernt aus dem angesäuerten Rohrinhalt den unverbrauchten Aldehyd durch Wasserdampf, macht dann alkal., nimmt die Basen in Chlf. auf, trocknet mit K_2CO_3 und fraktioniert, so erhält man das *α-γ-Lutidylalkin* (I.) als dickes Öl von durch-

I. 

II. 

dringendem Geruch, das sich allmählich bräunt; K_{18}. 130—132°; kl. in W.; ll. in A., Chlf., CS_2. — Pt-Salz, $(C_8H_{11}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. Täfelchen aus W. + etwas A. — Au-Salz, $C_8H_{11}ON \cdot HAuCl_4$. Gelbe Nädelchen aus h. verd. Salzsäure. — Durch Na + A. läfst sich das *α-γ*-Lutidin vom Kp. 157° zum *α-γ-Lupetidin* (II.) reduzieren. Das erhaltene Prod. war inaktiv, liefs sich aber mittels *d*-, bezw. *l*-Weinsäure spalten. Das *d*-Tartrat der *d*-Base (Krystalle aus W.; F. 49—50°) ergab das *d*-Isomere als Öl; D. 0,845; $[\alpha]_D = +23,17°$. — Das *l*-Tartrat der *l*-Base krystallisierte in Nädelchen, die ebenfalls bei 49—50° schm.; das $[\alpha]_D$ der *l*-Verb. wurde zu —21° gefunden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1087—90. 23/4. [31/3.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

A. Partheil und **A. Gronover**, *Zur Kenntnis des Morphins.* Nach HESSE (LIEBIG's Ann. **222**. 232; C. **84**. 251) und KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 181; C. **89**. I. 289) spaltet *Methylmorphimethinmethylhydroxyd* beim Erhitzen Trimethylamin ab. Vff. haben diese Rk. nachgeprüft u. bestätigt gefunden. (Arch. der Pharm. **238**. 161—63. 19/4. [18/2.] Bonn.) v. Soden.

Analytische Chemie.

L. Magnier de la Source, *Notwendige Vorsichtsmafsregeln bei gewissen acidimetrischen Bestimmungen.* 1. Verwendet man Phenolphtaleïn als Indikator, so ist es nicht gleichgültig, ob man k. oder w. titriert. Frisch ausgekochtes dest. W. wird durch einen Tropfen $^1/_{40}$ n. Barytlauge rosa gefärbt, beim Erhitzen bis nahe zur Siedetemperatur verschwindet die Färbung, um beim Abkühlen wieder zu kommen, ein Spiel, welches beliebig oft wiederholt werden kann. Für sehr feine Bestimmungen ist zu beachten, dafs weifse Gläser oft merkliche Mengen Alkali abgeben. So lösten in einem Falle 375 ccm W. durch $^1/_2$stündiges Kochen eine 5 mg Weinstein entsprechende Menge Alkali. — 2. Bei Schwefelsäure ist es gleichgültig, ob man eine stärkere Lsg. oder aliquote Teile nach einer mehrfachen Verdünnung titriert. Die

verbrauchte Menge Lauge bleibt die gleiche. Titriert man in gleicher Weise Weinstein, so werden ungleiche Mengen verbraucht. Bei 2—3 g Substanz fand Vf. 0,33 % Weinstein zu wenig, bei 0,2—0,3 g Weinstein schon 1 % bei 0,02—0,03 g aber 2,8 % zu wenig. Vf. führt das darauf zurück, daſs Schwefelsäure in jeder beliebigen Verdünnung glatt abgesättigt wird, bei Weinstein aber die letzten Anteile noch nicht gesättigt sind, wenn schon die Rötung eintritt. Der stets gleiche Fehler macht sich natürlich bei einer kleineren Einwage %ig. stärker bemerkbar. (Ann. Chim. anal. appl. 5. 121—25. 15/4.) Woy.

C. Ahrens und **P. Hett**, *Zur Perchloratbestimmung im Chilesalpeter.* Gegenüber einer Notiz von Woy (Z. f. angew. Ch. **1900**. 382), eine neue Platinschale sei ihm nach einmaliger Benutzung für eine Perchloratbestimmung nach der Methode der Vff. durchgebrochen, erklären Vff., ihnen sei bei etwa 400 Perchloratbestimmungen eine Beschädigung der Platinschalen nicht vorgekommen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 419. 24/4. [17/4.] Hamburg.) Woy.

Ferdinand Jean, *Ein abgeänderter Gang bei der qualitativen Analyse der Schwefelammoniumgruppe.* In Betracht kommen Lsgg. mit Ni, Co, Fe, Zn, Cr, Mn, Al, Phosphaten, Boraten, Fluorsilikaten, Ba, Sr, Ca, Mg. Nach Abscheidung der durch H_2S in s. Lsg. fällbaren Metalle wird das Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit einem geringen Überschuſs von Schwefelsäure in einer Platinschale schwach erwärmt, mit W. aufgenommen und mit gleichen Vol. A. versetzt. Die Erdalkalisulfate und ev. SiO_2 aus Fluorsilikaten werden abfiltriert.

Das von Al befreite Filtrat wird mit 20—25 ccm konz. Ammoncitratlsg., Salmiak und Ammoniak versetzt und stark geschüttelt. Ein Nd. zeigt P_2O_5 und Mg an. Tritt kein Nd. ein, so prüft man einen Teil der Citratlsg. mit Natriumphosphat auf Mg, einen anderen mit Chlormagnesium auf P_2O_5. Ist Phosphorsäure vorhanden, so fällt man sie durch Zugabe von Chlormagnesium völlig aus, calciniert das Filtrat in einer Platinschale, nimmt mit HCl auf und fällt die ammoniakalisch gemachte Lsg. mit Schwefelammon. Aus dem Nd. löst man mit einer Mischung von 1 Tl. HCl und 5 Tln. H_2S-W. alles bis auf Ni und Co heraus. Die Lsg. fällt man nach Oxydation durch etwas $KClO_3$, sd. mit NaOH. Im Filtrat weist man Zn durch H_2S nach, Al durch Fällen durch der mit HCl angesäuerten Lsg. mit NH_3.

Einen Teil der durch NaOH entstandenen und gut ausgewaschenen Fällung prüft man mit gelbem Blutlaugensalz auf Fe. Den Rest bringt man in ein Reagensgläschen, kocht mit PbO_2 und einem Überschuſs von HNO_3 und läſst absitzen. Die Fl. wird bei einem Überschuſs von Mn violett, bei einem solchen von Cr gelb. Im ersten Falle dekantiert man die Fl. durch ein Filter ab, giebt Oxalsäure zu, worauf die Violettfärbung des Mn verschwindet und die Lsg. gelb wird. Man neutralisiert mit Soda, macht essigsauer und weist Cr durch Bleiacetat nach. Im zweiten Falle kocht man den Rückstand im Reagensgläschen, den man durch Dekantation mehrfach ausgewaschen hat, wieder mit PbO_2 und HNO_3. Eine nunmehrige Violettfärbung zeigt Mn an.

Den eingangs erhaltenen Nd. der Erdalkalien kocht man unter jeweiliger Dekantation mehrmals mit Soda auf, filtriert, wäscht gut aus und löst den Rückstand in HCl. In einem Teile der Lsg. weist man Ba durch Kieselfluorwasserstoffsäure nach, fügt etwas A. zu, filtriert und prüft das Filtrat durch die Flammenfärbung aus Sr. In einem anderen Teile fällt man Ba und Sr durch Ammon- oder Kaliumsulfat und prüft im Filtrate auf Ca durch Ammonoxalat oder Zugabe von A. Auf K und Na prüft man das Filtrat der allerersten H_2S-Fällung. Man giebt NH_3, Schwefelammon, Ammoncarbonat und Phosphat zu, filtriert, dampft ein, glüht und prüft den Rückstand auf die Alkalien. (Ann. Chim. anal. appl. 5. 125—28. 15/4.) Woy.

Rudolf Fieber, *Einfache Methode zum Aufschliefsen eines Chromeisensteins.* 0,5 g des möglichst feingepulverten Materials werden mit dem 6fachen Gewicht Kaliumnatriumcarbonat 10 Minuten lang im Platintiegel erhitzt, erkalten gelassen, dann mit der 6fachen Menge Borax geschmolzen. Man erhitzt erst kurze Zeit über der Flamme eines Teclu-Brenners, dann $^3/_4$ Stunden über dem Gebläse. Meist ist nach dieser Zeit die Aufschliefsung beendet. Wenn nicht, genügt ein nochmaliger Zusatz von Natriumkaliumcarbonat. Die Flamme eines grofsen Teclu-Brenners reicht statt des Gebläfses aus, wenn entsprechend längere Zeit geglüht wird. (Chem.-Ztg. **24.** 333. 18/4.) Woy.

Carl Amthor, *Über zwei trügerische Reaktionen. Reaktionen auf Formaldehyd.* Leonard und Smith haben (The Analyst **24.** 86; C. **99.** I. 1166) angegeben, dafs Milch, welche Formaldehyd enthält, beim Erhitzen mit konz. HCl eine Violettfärbung zeigt. Fisher bemerkt hierzu, dafs auch Milch mit Borsäure diese Rk. gäbe. Vf. teilt mit, dafs jede Milch beim Erhitzen mit konz. HCl, auch bei Abwesenheit von Formaldehyd und Borsäure, eine Violett- oder Rotviolettfärbung giebt, eine Rk., welche zwischen den Eiweifskörpern und dem Zucker der Milch vor sich geht. Bei s. Milch, in welcher der Zucker schon gröfstenteils verschwunden ist, tritt die Färbung auf Zusatz von Zucker wieder ein. Auch Fleisch u. Eiereiweifs geben nach Zuckerzusatz die gleiche Farbenrk. — *Reaktion auf Sesamöl.* Da Butter geringe Mengen Milchzucker neben Eiweifskörpern enthält, so giebt sie ebenfalls beim Erwärmen mit konz. HCl die oben erwähnte Farbenrk. Wahrscheinlich sind manche Beobachtungen, wonach reine, keine mit Sesamöl versetzte Margarine enthaltende Butter mit Furfurol und HCl schwache Rötung gab, darauf zurückzuführen, dafs die Butter nicht durch Filtration vollständig vom Caseïn befreit war. Die amtliche Anweisung schreibt die Filtration nicht vor. Vf. hält eine solche zur Vermeidung von Täuschungen für unerläfslich. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3.** 233—35. April. Strafsburg i. E.) Woy.

J. de Brévans, *Über den Nachweis von Saccharin in Nahrungsmitteln.* Das Verf. von Truchon (S. 691) giebt bei gewissen Substanzen eine Rk. auf Salicylsäure, während Saccharin gleichwohl nicht vorhanden ist. Solche störende Rkk. erhält man bei Süfsholzsaft durch gewisse in A. und PAe. l. Gerbstoffe. Ähnlich verhalten sich manche Weine und Biere. Folgende Änderung des Verf. bewährt sich auch in derartigen Fällen: Die zu prüfende Fl. wird mit einem Überschufs einer konz. Eisenchloridlsg., 10—15 ccm einer Lsg. von 30° Bé., versetzt, dann Calciumcarbonat bis zur Neutralität oder schwachen Alkalität zugegeben. Das Filtrat ist meist farblos oder schwach gelb und wird in alter Weise weiter behandelt. Von Saccharin geht nichts in den Eisenniederschlag über. Eine nunmehr erhaltene Violettfärbung der Eisenchloridlsg. rührt ausschliefslich von der aus Saccharin entstandenen Salicylsäure her. (Ann. Chim. anal. appl. **5.** 131—33. 15/4. Städt. Lab. von Paris.) Woy.

G. Halphen, *Nachweis von Benzin in den regenerierten Alkoholen.* Dieser Nachweis beruht auf fünf Operationen: Trennung der KW-stoffe aus der alkoh. Lsg., Nitrierung derselben, Umwandlung in Amine, B. eines Diazosalzes und Vereinigung mit einem Phenol. Die KW-stoffe werden dem A. nach dem Zusatz von W. durch CS_2 entzogen u. mit einem Gemenge von 10 ccm Nordhauser Schwefelsäure u. rauch. Salpetersäure nitriert, vom CS_2 befreit, mit W. verdünnt, mit Ä. ausgeschüttelt, mit Zink in Amine umgewandelt, dann mit Nitrit und HCl diazotiert u. schliefslich mit einer alkal. Lsg. von α-Naphtol behandelt. Ist Benzin zugegen, so entsteht eine orangerote Färbung. Die höheren Homologen des Bzn. liefern die gleiche Rk. (J. Pharm. Chim. [6] **11.** 373—75. 15/4. [25/3.].) Proskauer.

Adolf Jolles, *Über eine neue zuverlässige Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harne.* Die Folin'sche Methode beruht auf der Oxydation der

Harnsäure mit einer titrierten Lsg. von Permanganat bis zum Bleiben der Rotfärbung. Während mit dieser Methode bei reinen Harnsäurelsgg. genaue Resultate erhalten werden, giebt sie im Harne nicht konstante und zu hohe Werte. Die Rotfärbung verschwindet wieder nach einiger Zeit, da die bei der Oxydation der Harnsäure entstandenen Prodd. weiter oxydiert werden. Die Methode des Vf.'s gründet sich auf die völlige Oxydation der Harnsäure durch Permanganat in heifser saurer Lösung. Hierbei entsteht kein Ammoniak, sondern nur Harnstoff und Kohlensäure nach folgender Gleichung:

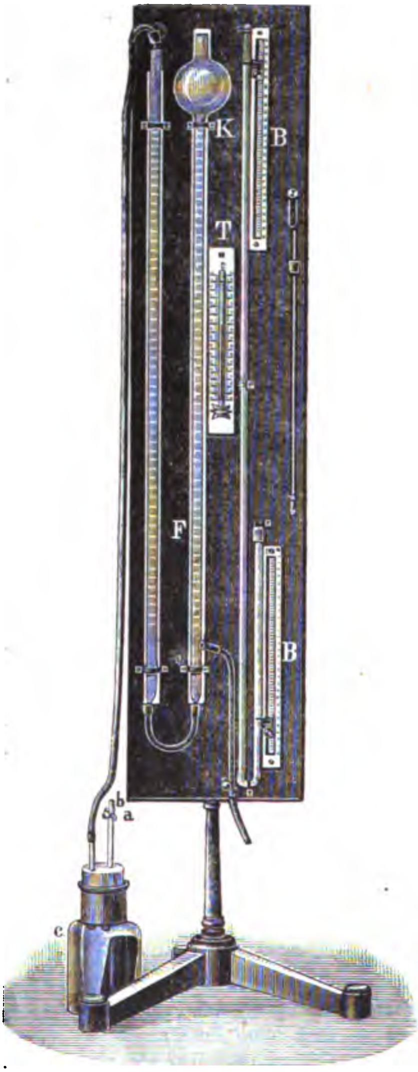


Fig. 49.

$$CO\langle\begin{matrix} NH-C-NH \\ \qquad C-NH \\ NH-CO \end{matrix}\rangle CO + 3O + 2H_2O =$$

$$2CO<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 3CO_2.$$

Die Methode ist folgende: In 50—200 g Harn werden 5—20 g festes Ammoniumacetat gelöst. Der mit Ammoniak schwach alkal. gemachte Harn wird nach 3 Stunden filtriert, der Nd. mit gesättigter Lsg. von Ammoniumcarbonat chlorfrei gewaschen. Der Nd. wird mit heifsem Wasser in ein Becherglas gespritzt und mit Magnesia usta bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks gekocht. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wird in die kochende Fl. so lange ca. 0,8%ige Permanganatlsg. gegeben, bis die Farbe nach $^1/_4$-stündigem Kochen nicht mehr verschwindet. Nach Entfärbung mit Oxalsäure wird die abgekühlte Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und der Harnstoff mit Bromlauge nach Hüfner bestimmt. Hierzu dient ein modifiziertes Knop'sches Azotometer (Fig. 49). Das Schüttelgefäfs *c* fafst ca. 330 ccm, besitzt einen doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch den zwei innere, nach oben gebogene Röhren geführt sind, von denen die eine mit dem Mafsrohr verbunden ist. Das obere Ende des anderen Rohres ist mit einem kurzen Schlauch *b* u. Quetschhahn *a* versehen, um den beim Schliefsen des Stopfens entstehenden Überdruck ausgleichen zu können. Die Mafsröhren sind in $^5/_{100}$ ccm geteilt. An dem App. befindet sich ferner ein Thermometer *T* und ein Barometer *BB*. Bei Ausführung der Bestimmung wird die abgekühlte Fl. in das Schüttelgefäfs *C* gespült, in das Schüttelgefäfs wird ferner das ca. 50 cm fassende Hartgummigefäfs mit 20—25 ccm Bromlauge (80 g Natronhydrat und 25 g Brom pro Liter) vorsichtig unter Vermeidung des Vermengens beider Fll.

gegeben. Man füllt die Maſsröhren durch das Gefäſs *K* mit W., verbindet das Schüttelgefäſs durch den Gummischlauch mit dem Maſsrohr, schlieſst den Quetschhahn *a* und liest den Wasserstand im Maſsrohre ab. Nach Neigen des Schüttelgefäſses, wodurch die beiden Fll. vermengt werden, läſst man aus dem Rohre *F* in dem Maſse, als die Fl. steigt, so viel W. ab, daſs das W. in diesem Rohre um 1—2 cm höher steht, als in dem anderen. Es wird dann unter wiederholtem Umschütteln des Schüttelgefäſses so lange gewartet, bis das Volum im Maſsrohr konstant ist, und das Schüttelgefäſs Zimmertemperatur angenommen hat. Bei Verwendung von 100 ccm Harn berechnet sich die Menge *X* der Harnsäure nach folgender Gleichung:

$$X = V \frac{3(b-w)1,2540}{760(1+0,00366\,t)},$$

wobei *V* die abgelesenen Kubikzentimeter Stickstoff, *b* der Barometerstand, *t* die Temperatur, *w* die dieser Temperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes bedeuten. Dem App., welcher von Carl Reichert in Wien geliefert wird, wird eine Tabelle beigegeben, welche die Faktoren enthält, mit denen die Zahl der abgelesenen Kubikzentimeter zu multiplizieren ist, um direkt die Milligramme Harnsäure pro Liter Harn zu erhalten. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 222—47. 3/4. [12/2.] Wien. Chem.-mkr. Lab. von Max und Adolf Jolles.) Siegfried.

Ferdinand Jean, *Die Bestimmung des Tannins und der Gallussäure.* Setzt man zu einer durch Natriumdicarbonat alkal. gemachten Lsg. von Tannin oder Gallussäure tropfenweise eine JKJ-Lsg., so bildet sich eine johannisbeerrote l. Jodverb., welche Stärke nicht mehr bläut. Diese Rk. geben alle gerbende Substanzen. Als Maſsstab für die durch Gelatine fällbaren Tannine dient die Digallussäure, für die nicht fällbaren Gerbsäuren die Gallussäure.

Zur Titrationsfl. löst man 2,7 g Jod mit 5—6 g KJ zu einem Liter. Als Reagenspapier dient Filterpapier, auf dessen eine Seite man trockne Stärke aufreibt, deren Überschuſs abgeklopft wird. Als Urtiter dienen 0,1%ige Lsgg. von Tannin und Gallussäure. Zu je 10 ccm dieser giebt man 5 ccm kaltgesättigter Na-Dicarbonatlsg. in einem Becherglase, das eine 50 ccm-Marke trägt. Man läſst tropfenweise unter gutem Schwenken die Jodlsg. zu, bis ein auf das Stärkepapier gebrachter Tropfen einen grauen Fleck mit blauem Rande hervorruft. Man verdünnt jetzt auf 50 ccm, giebt auf einmal 5—6 Tropfen Jodlsg. zu und titriert weiter, bis die blaue Färbung wieder eintritt. Die Jodlsg. hat die richtige Konzentration, wenn für 10 ccm der Tanninlsg. 10—10,5 ccm verbraucht werden. Ebenso stellt man den Titer der Jodlsg. gegenüber Gallussäure, von der 10 ccm aber etwa 13 ccm Jodlsg. verbrauchen. Durch einen völlig gleich ausgeführten Vers. stellt man fest, wieviel Jodlsg. für 50 ccm Fl. nötig ist, um durch einen Tropfen die Bläuung des Stärkepapiers hervorzurufen. Meist sind es 0,4 ccm, welche bei der Berechnung von den Titern der Jodlsg. in Abzug zu bringen sind.

Zur Trennung von Tannin und Gallussäure dient eine Lsg. von Eieralbumin. Man reibt 2 g Albumin mit Glycerin, D. 28—30° Bé., zu einem dicken Brei an, läſst $^1/_2$ Stunde stehen und verdünnt mit lauem W. zu einem Liter. Zur Haltbarmachung dieser, wie der Tannin- und Gallussäurelsg. giebt man einige Stückchen Campher zu und verschlieſst das Gefäſs mit Watte, die mit einigen Tropfen Formol imprägniert ist.

Die zu titrierende Lsg. muſs ebenfalls etwa 0,1% Gerbstoff enthalten. 1 g der zu feinem Pulver zerkleinerten Substanz erhitzt man in einem Kölbchen $^1/_2$ Stunde mit 15 ccm W. auf 50°, dekantiert vorsichtig in ein 100 ccm-Kölbchen und erschöpft die Substanz durch wiederholtes, 10 Minuten langes Kochen mit je 10—15 ccm W. bis zur Füllung des Kölbchens, läſst auf 15° erkalten und füllt mit dest. W. zur Marke. Flüssige Extrakte werden zu einem ihrem Gehalte entsprechenden Vol.

verd. Als Vorvers. werden 10 ccm der klaren Lsg. ganz genau, wie die Titerstellung erfolgte, titriert. Nach dem Ausfall dieser Vorprobe nimmt man zur endgültigen Titration so viel der Gerbstofflsg., dafs möglichst 10 ccm Jodlsg. verbraucht werden. Man erhält hierbei die Gesamtmenge der gerbenden Substanzen.

Zur Abscheidung des Tannins und gesonderter Bestimmung der Gallussäure giebt man in ein 100 ccm-Kölbchen 50 ccm der Gerbstofflsg., 15 ccm der Albuminlsg., 20 g NaCl und dest. W. bis zur Marke, schüttelt kräftig, filtriert, beseitigt die ersten Teile des Filtrats und giebt die doppelte Menge, als man zur ersten Titration genommen hatte, in ein Porzellanschälchen. Man kocht unter Zugabe eines Tropfens Essigsäure auf, filtriert, wäscht mit ca. 30—35 ccm in das Becherglas mit der 50 ccm-Marke aus, läfst erkalten und titriert in alter Weise. Das Resultat giebt die Gallussäure. Die Verwendung des Eiweifses bedingt noch eine Korrektur, welche ein für allemal festgestellt wird. 15 ccm der Eiweifslsg. und 20 g NaCl werden mit dest. W. zu 100 ccm gefüllt, 20 ccm der Lsg. koaguliert und filtriert. Filtrat und Waschw. werden nach Zugabe von 5 ccm der Na-Dicarbonatlsg. wie immer mit Jodlsg. titriert und verbrauchen meist 0,7 ccm, welche von den für die Gallussäure gefundenen ccm abzuziehen sind.

Die Berechnung ist einfach. Die korrigierte Gallussäuretitration wird mit Hilfe des Gallussäuretiters der Jodlsg. auf diese S. berechnet. Die Differenz des gesamten Verbrauches und der für die Gallussäure nötigen ccm giebt unter Zugrundelegung des auf Digallussäure bezogenen Jodtiters das Tannin. Gerbstoffe, welche in W. l. Stärke enthalten, sind mit A. auszuziehen. Sind im Gerbstoffextrakte Sulfite vorhanden, so sättigt man diese in s. Lsg. durch Titration mit der Jodlsg., bis auf Stärkepapier die Bläuung eintritt, macht dann alkal. und titriert wie oben weiter. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 134—40. 15/4.) Woy.

Ph. Chapelle, *Eine neue Methode zur Bestimmung reduzierender Zucker unter Anwendung einer Zentrifuge.* (Schlufs von S. 878.) Bei Ggw. mehrerer reduzierender Zuckerarten ist die Gesamtmenge des abgeschiedenen Cu_2O nicht gleich der Summe der Mengen, welche jeder Zucker für sich allein reduzieren würde. Die auf jeden einzelnen Zucker kommende Menge Cu_2O ermittelt man mit Hilfe eines Faktors $\frac{Cu_2O}{\text{Zucker}}$. Dieser mit k bezeichnete Faktor hängt von der Art des Zuckers und der Menge des abgeschiedenen Cu_2O ab. Eine Tabelle giebt die Werte von k für 20 bis 250 mg Cu_2O und für Traubenzucker, Invertzucker, invertierten Rohrzucker und Milchzucker. Vf. führt an je einem Beispiel die Bestimmung je zweier dieser Zucker nebeneinander durch. Trauben-, Rohr- und Milchzucker nebeneinander zu bestimmen, ist Vf. noch nicht im stande.

Die Bestimmung der Zuckerarten mit Hilfe von Quecksilberlsgg. ist bei Gebrauch einer Zentrifuge sehr einfach zu handhaben. Beim Trocknen ist genau auf die Temperatur zu achten, da Hg bei 150° sehr merklich flüchtig ist. Vf. benutzt eine Lsg. von 22,7 g HgJ_2, 40 g KJ, 100 g reinen KOH zu einem Liter. 25 ccm dieser Lsg. und die nötige Zuckermenge werden auf 37,5 ccm gebracht, im Chlorcalciumbade schnell erhitzt, 2 Minuten kochen gelassen, sofort zentrifugiert, durch Dekantation gewaschen und getrocknet. Als Werte für die Gleichung $y = Ax^2 + Bx + C$ hat Vf. gefunden für Invertzucker $y = 0,0085\,x^2 + 3,75\,x + 4,3$, für Traubenzucker $y = 0,005\,x^2 + 2,8\,x + 8$. Rohrzucker reduziert diese abgeänderte Sachsse'sche Lsg. an und für sich sehr merklich. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 140—45. 15/4.) Woy.

Lindet, *Neues Verfahren zur Fettbestimmung in den Molkereiprodukten.* Dieses Verf. zur Bestimmung des Fettgehaltes in der Milch und im Käse beruht auf der Löslichkeit des Caseïns in einer konz. Resorcinlsg. 100 ccm einer Lsg. von 100 g Resorcin in 100 ccm W. l. bei 15° fast bis 23% Casein auf (vergl. Tsvett, C. r. d.

l'Acad. des sciences **129**. 551; C. **99**. II. 993). Die Ggw. von Resorcin hebt in der Milch bei Wasserbadwärme die Emulsion auf, das Fett steigt an die Oberfläche, und sein Vol. kann dann in einem vom Vf. angegebenen App. abgelesen werden, woraus dann weiter der Prozentgehalt berechnet wird. In dem App. werden 5 ccm Milch u. 5 g Resorcin mit zwei Tropfen Sodalsg. unter Zusatz einer Farblsg. erhitzt. Von Käsen wird 1 g mit 15 ccm einer heifsen Lsg. von 100 g Resorcin in 100 ccm W. digeriert. Die Umrechnung des Vol. des Butterfettes in Gew.-% basiert auf der Bestimmung, dafs 1 g des Fettes bei Wasserbadtemperatur einem Vol. von 1,154 ccm bei 15° entspricht. (J. Pharm. Chim. [6] **11**. 368—73. 15/4. [25/3.].) PROSKAUER.

J. Bellier, *Eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten.* Für viele Zwecke ist es nicht nötig, dafs die Jodzahl mit gröfster Genauigkeit bestimmt wird, sondern sie kann um einige Einheiten variieren, namentlich bei Fetten, bei denen die Jodzahl an und für sich erheblich schwankt. Vf. hat für solche Fälle die umständliche Bestimmungsweise nach HÜBL durch eine einfache Titration ersetzt. Da Jod in Eg. nicht genügend l. ist, wird das Jod teilweise durch Brom ersetzt, welches genau ebenso wirkt. Man löst 50 g Jod und 32 g Brom (10,2 ccm) oder 33,5 g Jod und 42,2 g Brom (13,5 ccm) in 950 ccm Eg., sättigt die Lsg. mit Sublimat (ca. 95 g) und läfst 1—2 Tage stehen. Zur Titerstellung titriert man 5 ccm Fl. mit $^1/_{10}$ n. Thiosulfat und giebt dann so viel Eg. zu, dafs für 5 ccm 39,4 ccm Thiosulfat verbraucht werden. 1 ccm der Lsg. hat dann den Wert von 0,1 g Jod. Die erste Lsg. giebt keine gefärbten Dämpfe ab, die zweite in geringem Grade, weshalb man bei letzterer die zur Bürettenfüllung nötige Menge mit einer Pipette entnimmt und nicht durch Umgiefsen. Die zweite Lsg. hat den Vorteil schnellerer Einw., beide Fl. halten ihren Titer sehr gut.

Zur Auflösung des Fettes, von dem man genau 1 g nimmt, dienen 20 ccm eines mit Sublimat gesättigten Gemisches gleicher Vol. Eg. und Chlf. Nach Zugabe von 10 ccm einer 10%ig. KJ-Lsg. titriert man mit der Bromjodlsg., bis die gelbrote Färbung mindestens 5 Minuten stehen bleibt. Bei Anwendung von 1 g Substanz geben die verbrauchten Kubikzentimeter direkt die Jodzahl. Man kann auch die Fettlsg. sofort mit einem Überschufs des Reagens versetzen und nach 10 Minuten mit Thiosulfat zurücktitrieren. Die so ermittelten Jodzahlen stimmen mit denen nach HÜBL recht gut überein, mit einer kleinen Neigung nach oben. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 128—31. 15/4.) WOY.

Jules Wolff, *Die Bestimmung des Extraktes in Weinen, welche durch Alkohol stumm gemacht sind.* Vf. hat mehrfach bei Bestimmung des zuckerfreien Extraktes in Süfsweinen unwahrscheinliche Resultate erhalten. Er führt diese Erscheinung darauf zurück, dafs bei zuckerreichen Weinen (20—25 g Zucker in 100 ccm Wein) die Zuckerbestimmung mit grofsen Multiplikationsfehlern behaftet ist und zu hoch ausfällt. Zur Vermeidung dieser Fehler vergärt Vf. den vom A. befreiten Wein durch Bierhefe und analysiert den vergorenen Wein in der üblichen Weise. Die mitgeteilten Analysen von sieben Weinen vor und nach ihrer Vergärung zeigen im zuckerfreien Extrakte Differenzen bis 2,17 g für 100 ccm Wein. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 133—34. 15/4.; Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 235—37.) WOY.

H. Bornträger, *Eine einfache Unterscheidung von Knochenleim, Dextrin und arabischem Gummi.* Man erwärmt das fragliche Prod. mit 50%iger Flufssäure. Bei Knochenleim tritt sofort ein intensiver Geruch nach Buttersäure auf. Man nehme nicht zu viel Substanz, um nicht durch den Geruch zu sehr belästigt zu werden. Beim Abdampfen der Lsg. im Wasserbade hinterbleibt eine weifse M., l. in W., welche die bekannten Alkaloidrkk. mit Phosphorwolframsäure, NESSLER's Reagens etc. giebt, deren Herkunft aber Vf. noch nicht feststellen konnte. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 188—89. 15/4. Hannover.) WOY.

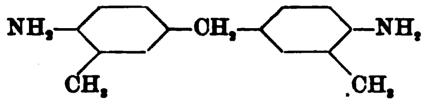
Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

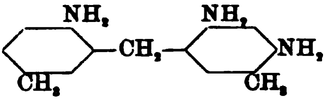
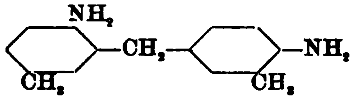
Organische Verbindungen, verschiedene. **Alfred von Janson**, Schlofs Gerdauen, O.-Pr., *Verfahren zur Darstellung von o-Chlor-o-nitrotoluol*. Durch Einwirkenlassen von Chlor auf möglichst reines o-Nitrotoluol unter Vermeidung von Überchlorierung und in Gegenwart von Chlorüberträgern, Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf (vorteilhaft in Gegenwart von Natronlauge) und Abkühlen erhält man bei 37° schmelzende Krystalle von o-Chlor-o-nitrotoluol vom Kp. 236—238°, die von dem gleichzeitig entstehenden flüssigen Prod. getrennt werden können. Wendet man nicht möglichst reines o-Nitrotoluol an, sondern z. B. das sogen. flüssige Nitrotoluol, so ist der krystallisierte Körper kaum darstellbar. Das o-Chlor-o-nitrotoluol hat nämlich die Eigenschaft, sich vermöge seines niedrigen Schmelzpunktes schon durch geringe Verunreinigungen zu verflüssigen und dann für weitere Operationen unbrauchbar zu werden. So erklärt sich auch, dafs bei der Chlorierung des o-Nitrotoluols ca. zwei Drittel des Reaktionsproduktes flüssig bleiben, im wesentlichen aber dennoch dasselbe sind wie das feste Produkt, indem geringe Mengen von Nebenprodukten die Verflüssigung bewirken. Das Vorhandensein des Nebenproduktes bedingt das vorstehend (DRP. 107501) beschriebene Verhalten gegen Brom. Trotzdem sind das feste und flüssige Chlorierungsprodukt im wesentlichen identisch. Am einfachsten ergiebt sich dies daraus, dafs aus beiden Prod. das gleiche Dinitroprodukt zu erhalten ist. Zu seiner Gewinnung löst man die Substanzen in dem gleichen Gewichte starker Salpetersäure von D. 1,52 und giebt die doppelte Menge gewöhnlicher Schwefelsäure hinzu, indem durch Wasserkühlung dafür gesorgt wird, dafs die Temperatur nicht über 50° steigt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren ergiebt sich der F. des aus festem Ausgangsmaterial erhaltenen bisher unbekannten *Dinitro-(2 : 3)-chlortoluols* zu 106—107°. Das Dinitroprodukt des flüssigen Materials ergiebt abgesogen über die Hälfte festen Materials, das nach häufigem Umkrystallisieren sich auch als Dinitro-(2 : 3)-chlortoluol vom F. 106—107° erweist. Aus dem wiederum gebliebenen Öl läfst sich durch wiederholtes Behandeln mit starker Natronlauge schliefslich auf dem Wasserbade noch ein sehr erheblicher Anteil des gleichen Dinitrochlortoluols erhalten. Durch die Behandlung mit Natronlauge wird höchstwahrscheinlich das bei der Chlorierung von Nitrotoluol u. Nitrierung gebildete Dichlordinitroprodukt gel., weil es saurer ist als das Monochlordinitroprodukt. Somit dürfte das feste und das flüssige Chlorprodukt bis auf geringe Mengen verunreinigender Öle identisch sein. Auch die Chlortoluidine, welche durch Reduktion des Chlornitrotoluols (fest und flüssig) auf den gewöhnlichen Wegen erhalten werden, sind identisch. Es sind Öle, die selbst durch Kältemischungen nicht fest zu erhalten sind. Es liegt also *o-Chlor-o-toluidin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2417 u. 2418) vor. Der F. des *Acetyltoluidins* liegt allerdings bei dem festen Ausgangsprodukt nicht bei 136° (wie oben angegeben), sondern bei 157—159°. Denselben F. zeigt das Acetyltoluidin aus flüssigem Prod. nach wiederholtem Umkrystallisieren aus A. und W. Auch die *Tolidine* aus flüssigem und festem Chlorierungsprodukt sind identisch (F. 201°, Acetylverbindung oberhalb 250°). Das feste o-Chlor-o-nitrotoluol soll infolge seiner Überführbarkeit in o-Chlor-o-nitrobenzylbromid (vgl. DRP. 107501, vorstehend) als Ausgangsmaterial für o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd und o-Chlorindigo dienen. (Patentbl. 21. 185. DRP. 107505. 10/9. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Diphenylmethanderivaten*. Zur Darst. von Homologen und Substitutionsprodukten des Diphenylmethans werden o- oder p-Amidobenzylanilin, ihre Homologen und Substitutionsprodukte mit Salzen von Homologen des Anilins, mit Salzen sekundärer oder tertiärer Basen oder von m-Diaminen, deren p-Stelle zur Amidogruppe frei ist, erhitzt. Die so darstellbaren Basen sind so gut wie unl. in W., l. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg., worin sie schwer l. sind. Während ein Teil derselben sich durch Krystallisationsvermögen auszeichnet, wurden andere nur als Öle oder amorphe Körper erhalten. Dargestellt wurden: das bekannte *Diamidoditolylmethan* von der Formel I aus der nach der

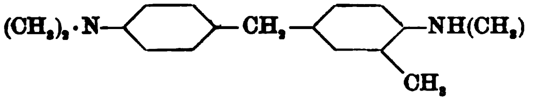
Patentschrift 104230 (vergl. C. **99**. II. 950) aus Anhydroformaldehyd-p-toluidin und o-Toluidin erhaltenen Amidobenzylbase u. o-Toluidin; das *Monoäthyldiamidoditolylmethan* aus derselben Base u. Monoäthyl-o-toluidin, als ein dickflüssiges, mit Wasserdämpfen nichtflüchtiges Öl, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Leicht l. in A., Ä. u. Bzl., swl. in Lg.; das *unsymmetrische Dimethyldiamidodiphenylmethan*, aus p-Amidobenzylanilin (Patentschr. 87934; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 746 u. C. **96**. II. 952), krystallinisch erstarrendes Öl, ll. in Ä., Bzl. u. w. A., wl. in Lg. Aus A. umkrystallisiert, F. 84°; das *Triamidophenyltolylmethan*, aus p-Amido-

I. 

benzylanilin und m-Tolylendiamin, erstarrendes Öl, wl. in Ä. und k. A., ll. in h. A., aus letzterem krystallisiert es in kompakten Nadeln, F. 135°; das *Triamidoditolylmethan* von der Formel II aus der in der Patentschr. 104230 beschriebenen o-Amidobenzylbase und m-Toluylenchlorhydrat. Aus A. in schwach gelben Krystallen, F. 155°; ein neues *Diamidoditolylmethan* von der Formel III, aus o-Amidobenzylbase und o-Toluidin, erstarrendes Öl. Aus A. in Nädelchen, F. 89°; das be-

II.  III. 

kannte *Tetramethyldiamidodiphenylamin* $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4N(CH_3)_2$ aus Dimethylamidobenzyl-p-toluidin (erhalten nach Patentschr. 108064; vgl. nachstehend) u. Dimethylanilin; das *Trimethyldiamidophenyltolylmethan* von der Formel IV, aus Di-

IV. 

methylamidobenzyl-p-toluidin u. Monomethyl-o-toluidin, F. 85°; das *Dimethylphenyldiamidodiphenylmethan*, $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4NH-C_6H_5$, aus Dimethylamidobenzyl-p-toluidin und Diphenylamin, dickflüssiges Öl; in konz. S. l.; durch Wasser wieder ausfallend. In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der noch unbekannten Verb. angegeben. Die erste Spalte enthält die Amidobenzylbase, die zweite das Amin, woraus das betreffende Diphenylmethanderivat hergestellt wurde:

Amidobenzylbase	Amin	F. des Diphenylmethanderivates
p-Amidobenzylanilin, bezw. p-Amidobenzyl-p-toluidin	o-Toluidin	128°
p-Amidobenzylanilin, bezw. p-Amidobenzyl-p-toluidin	m-Phenylendiamin	133°
p-Amidobenzylanilin, bezw. p-Amidobenzyl-p-toluidin	m-Toluylendiamin	135°
p-Amido-m-xylyl-p-toluidin	m-Phenylendiamin	130°
p-Amido-m-xylyl-p-toluidin	m-Toluylendiamin	163°
p-Dimethylamidobenzyl-p-toluidin . . .	Anilin	84°
p-Dimethylamidobenzyl-p-toluidin . . .	o-Toluidin	90°
p-Dimethylamidobenzyl-p-toluidin . . .	Diäthylanilin	Öl
p-Dimethylamidobenzyl-p-toluidin . . .	Monomethyl-o-toluidin	85°
p-Dimethylamidobenzyl-p-toluidin . . .	Monoäthyl-o-toluidin	Öl
p-Dimethylamidobenzyl-p-toluidin . . .	Diphenylamin	Öl

Amidobenzylbase	Amin	F. des Diphenylmethanderivates
p-Dimethylamidobenzyl-p-toluidin . . .	m-Phenylendiamin	amorph
p-Dimethylamidobenzyl-p-toluidin . . .	m-Toluylendiamin	113°
p-Diäthylamidobenzyl-p-toluidin	Anilin	Öl
p-Diäthylamidobenzyl-p-toluidin	o-Toluidin	60°
p-Diäthylamidobenzyl-p-toluidin	Monomethyl-o-toluidin	Öl
p-Diäthylamidobenzyl-p-toluidin	Monoäthyl-o-toluidin	Öl
p-Diäthylamidobenzyl-p-toluidin	Diphenylamin	Öl
p-Diäthylamidobenzyl-p-toluidin	m-Phenylendiamin	92°
p-Diäthylamidobenzyl-p-toluidin	m-Toluylendiamin	amorph
o-Amido-m-xylyl-p-toluidin	Anilin	68°
o-Amido-m-xylyl-p-toluidin	o-Toluidin	89°
o-Amido-m-xylyl-p-toluidin	Dimethylanilin	Öl
o-Amido-m-xylyl-p-toluidin	Diäthylanilin	Öl
o-Amido-m-xylyl-p-toluidin	m-Phenylendiamin	140°
o-Amido-m-xylyl-p-toluidin	m-Toluylendiamin	155°
o-Amidomesidyl-m-xylidin	Anilin	Öl
o-Amidomesidyl-m-xylidin	o-Toluidin	Öl
o-Amidomesidyl-m-xylidin	Dimethylanilin	Öl
o-Amidomesidyl-m-xylidin	Diäthylanilin	Öl
o-Amidomesidyl-m-xylidin	m-Phenylendiamin	amorph
o-Amidomesidyl-m-xylidin	m-Toluylendiamin	amorph

(Patentbl. **21**. 218. DRP. 107718. 13/3. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Alkylderivaten des p-Amidobenzylanilins und seiner Homologen.* Die Anhydroformaldehydverbb. primärer aromatischer Amine reagieren bei Ggw. von salzsaurem Amin nicht nur, wie im Hauptpatent angegeben, mit primären Aminen, sondern auch mit den Alkylderivaten derselben unter B. alkylierter Amidobenzilaniline:

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH_2 + C_6H_4\cdot N(R)_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(R)_2.$$

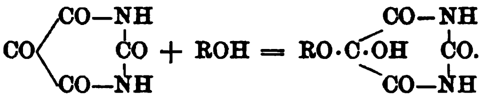
Die so erhältlichen Basen dienen zur Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen nach dem Verf. des Patents 107718 (vgl. vorstehend). Das Verf. erläutert folgendes Beispiel: 286 Teile salzsaures p-Toluidin werden in 500 Teilen Diäthylanilin gel. und bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur 120 Teile Anhydroformaldehyd-p-toluidin eingerührt. Dasselbe geht nach und nach in Lsg., wobei sich die Reaktionsmasse intensiv gelb färbt. Nach 48 Stunden wird unter Vermeidung stärkerer Erwärmung alkalisch gemacht und das überschüssige Amin mit Wasserdampf abgeblasen. Das als Rückstand hinterbleibende Öl erstarrt in der Kälte krystallinisch. Aus h. A. krystallisiert das *Diäthylamidobenzyl-p-toluidin* in schwach gelben Prismen vom F. 58°. Es ist ll. in Ä., Bzl. und h. A. Auf analoge Weise erhält man das *Dimethyl-p-amidobenzyl-p-toluidin*, F. 103°, und das *Diäthylamidobenzylanilin*, ein gelbes, nicht krystallisierendes Öl. (Patentbl. **21**. 271. DRP. 108064. 13/3. 98. Zus.-Pat. zu 87934. 6/9. 95.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 746. u. C. **96**. II. 952.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Isatinen der Benzol- und Naphtalinreihe.* Bisher wurde von Indoxylderivaten nur das in o-Stellung zum Hydroxyl amidierte Indoxyl, das Amidoindoxyl, durch Oxydation in Isatin übergeführt (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 784). Die Rk. verläuft hier analog wie bei den o-Amidophenolen (z. B. α_1-Amido-β_1-naphtol etc.), die bekanntlich in glatter Weise die entsprechenden Chinone geben. Vom Indoxyl etc. konnte man seither nur auf dem Umweg über Indigo oder über Amidoindoxyl zum Isatin gelangen. Es wurde nun gefunden, daſs man Isatin, seine Homologen und Analogen direkt erhält, wenn man Indoxyl, Indoxylsäure, ihre Alkylderivate, die Homologen, sowie auch die in der α-Stellung des Indol-(Pyrrol-)kerns nicht amidierten Ana-

logen dieser Verbb. oxydiert. Dabei ist eine vorherige Darst. von Indigo nicht ererforderlich; auch wird seine intermediäre B. bei der Rk. nicht sichtbar. Die Oxydation kann in saurer, neutraler oder alkal. Lsg. ausgeführt werden, und zwar a) in saurer Lsg. mittels Kaliumbichromat, Bleinitrat, Quecksilbernitrat, verd. Salpetersäure, b) in neutraler Lsg. mittels Kaliumpermanganat (welches z. B. durch Magnesiumsulfat neutral gehalten wird), c) in alkal. Lsg. mittels Ammoniumpersulfat, Kaliumchromat, Kaliumpermanganat, Ferricyankalium, Jod, Brom, Chlor, Ferrisulfat, Kupfersulfat, Quecksilberchlorid (mit Natronlauge gefällt), Bleisuperoxyd, Braunstein.

Als Ausgangsmaterialien können aufser Indoxyl, Indoxylsäure, Acetylindoxylsäureester, p-Methylindoxylsäureester, β-Naphtindoxylsäureester etc. auch die nach den Verfahren der Patente 54626, 56273 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 380 u. 498, bezw. C. **91**. I. 560 u. II. 144) und deren Zusätze und Patent 85071 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 250 u. C. **96**. I. 680) erhaltenen indoxyl- und indoxylsäurehaltigen Schmelzen verwendet werden. (Patentbl. **21**. 218. DRP. 107719. 2/8. 98.)

C. F. Böhringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Alloxan und Phenolen.* Bei Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel wie Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorzink etc. vereinigt sich Alloxan mit Phenolen gemäfs folgender Gleichung:



Die *Alloxanphenole* sind als wasserlösl., geschmacklose Phenolderivate als Heilmittel verwertbar, aufserdem sollen sie als Ausgangsmaterial zur Darst. anderer technisch verwertbarer Prodd. dienen. Bisher wurden solche Prodd. hergestellt aus: Alloxan und Phenol: $C_{10}H_8N_2O_5 + H_2O$, derbe Krystalle, die sich bei 200° gelb färben, bei 255—257° unter heftiger Gasentw. schm. — Alloxan und m-Kresol: $C_{11}H_{10}N_2O_5$. Nadeln aus W.; färbt sich beim Erhitzen bei 230° und zers. sich bei 270° unter Gasentw. — Alloxan und p-Kresol: $C_{11}H_{10}N_2O_5$. Derbe Nadeln aus W.; zers. sich bei 228—230°. — Alloxan und Guajakol: derbe Krystalle aus W. $C_{11}H_{10}N_2O_6 + H_2O$, schm. bei 150° unter Gasentw. — Alloxan und Brenzcatechin: derbe Prismen aus W. $C_{10}H_8N_2O_6$, zers. sich beim Erhitzen über 200°. — Alloxan und Resorcin: feine Kryställchen aus Essigäther $C_{10}H_8N_2O_6$, zers. sich beim Erhitzen allmählich über 200°. — Alloxan und Hydrochinon: Prismen aus W.; färbt sich beim Erhitzen bei 170° dunkler und zersetzt sich vollständig bei 205—207°. — Alloxan und Pyrogallol: derbe Nadeln oder Prismen aus W. $C_{10}H_8N_2O_7 + 2H_2O$, zers. sich gegen 230°. — Alloxan und α-Naphtol: $C_{14}H_{10}N_2O_5$. Auch in h. W. zwl. Beim Erkalten scheiden sich entweder Nadeln oder glänzende Blättchen ab. Zers. sich beim Erhitzen allmählich. (Patentbl. **21**. 218. DRP. 107720. 25/8. 98.)

Société chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon, *Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde.* Es wurde gefunden, dafs bei dem Verf. des Patents 101221 ein Überschufs des mit Hilfe von Braunstein und Schwefelsäure zu oxydierenden Körpers nicht notwendig ist. Es wird als vorteilhaft, aber nicht unerläfslich, bezeichnet, die Menge der Schwefelsäure zu vermehren. (Patentbl. **21**. 218. DRP. 107722. 8/11. 98.; Zus.-Pat. zu 101221. 23/9. 97.; vgl. C. **99**. I. 960.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Nukleïnsäuren aus pflanzlichen zellenhaltigen Organen und Säften.* Das Verf. der Patentschrift 103062 (vgl. C. **99**. II. 502) liefert in seiner Anwendung auf Hefe keine hohe Ausbeute. Ein besseres Ergebnis erhält man, indem man die dort angewendeten wss. Alkalien durch Alkali-Aluminate, Zinkate, Stannate oder Plumbate ersetzt. Die dabei erhaltene Nukleïnsäure ist in W. swl., in Alkalien und in Salzlsgg. organischer SS. dagegen ll.; mit Eiweifs entstehen nukleïnartige Ndd. (Patentbl. **21**. 234. DRP. 107734. 21/7. 98.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von p-Dimethylamidobenzaldehyd-o-sulfosäure.* Aus der Patentschrift 88952 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 933 u. C. **97**. I. 142) ist bekannt, dafs o-Chlorbenzaldehyd

durch Einw. von Sulfiten in Benzaldehyd-o-sulfosäure übergeführt werden kann Diese Rk. läfst sich auch auf die Dimethylamidoverb. übertragen. o-Chlor-p-dimethylamidobenzaldehyd giebt, mit neutralen Sulfiten unter Druck erhitzt, p-Dimethylamidobenzaldehyd-o-sulfosäure:

$$C_6H_3\begin{cases}CHO\\Cl\\N(CH_3)_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}CHO\\SO_3H\\N(CH_3)_2\end{cases}.$$

Dem nach dem Austreiben der mit konz. Schwefelsäure freigemachten schwefligen S., Zusatz von Soda bis zur alkal. Rk. u. dem Zurtrocknedampfen verbleibenden Rückstand wird durch Auskochen mit A. das Natriumsalz des Sulfoaldehyds entzogen, das sich beim Abdestillieren des Lösungsmittels in krystallinischen Krusten ausscheidet; es ist in W. und A. sll. Mit Phenylhydrazin giebt es in essigsaurer Lsg. ein schwach gelbliches Hydrazon, dessen Natriumsalz aus einer wss. Lsg. durch Kochsalz in feinen Blättchen ausgefällt wird. Charakteristischer sind die Verbb. des neuen Aldehyds mit primären aromatischen Aminen; Anilin liefert eine gelbe Benzylverb., die aus W. in langen Nadeln, aus A. in Blättchen krystallisiert. Durch Benzidin wird das Anilin aus der Verb. verdrängt, indem sich die rote Benzylidenverb. des Benzidins bildet. p-Phenylendiamin liefert eine orangefarbene Verb. Das o-Sulfo-p-dimethylamidobenzaldehyd soll zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. 21. 270. DRP. 107918. 22/7. 98.)

C. F. Böhringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung aromatischer Amidoaldehyde.* Wie PELLIZARI (Gazetta chim. ital. 17. 412) gezeigt hat, entstehen aus *Alloxan* und aromatischen Basen Additionsprodd., und aus diesen mit Alkalien um ein Kohlenstoff- und ein Stickstoffatom ärmere S. Es wurde nun gefunden, dafs die erwähnten Additionsprodd. die daraus gewonnenen SS. beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Abspaltung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak in aromatische Amidoaldehyde übergehen. Aus dem Additionsprod. von Dimethylanilin und Alloxan, dem *Dimethylanilalloxan* oder der daraus durch Behandlung mit Alkalien entstehenden S. $C_{11}H_{12}N_2O_4$ entsteht z. B. gemäfs folgender Gleichung *p-Dimethylamidobenzaldehyd*:

$$C_{12}H_{12}N_2O_4 + 2H_2O =$$
$$C_6H_4<^{CHO}_{N(CH_3)_2} + 2NH_3 + 2CO_2 + CO.$$

In der Patentschrift ist aufserdem die Darst. folgender Aldehyde beschrieben: *p-Diäthylamidobenzaldehyd*, *p-Methylamidobenzaldehyd*, *p-Äthylamidobenzaldehyd*, *p-Amidobenzaldehyd*, *p-Amido-m-toluylaldehyd*, *p-Amido-m-methoxybenzaldehyd.* — Die Darst. des erstgenannten geschieht aus Diäthylanilalloxan; seine Eigenschaften s. Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 369. Der p-Methylamidobenzaldehyd, aus Methylanilalloxan krystallisiert in glänzenden Blättchen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist er schon in der Kälte ll., schwerer in Ligroin. Aus W. erhält man den p-Methylamidobenzaldehyd als rhombenförmige Tafeln vom F. 60—61°.

Von Bisulfitlsg. wird der Aldehyd leicht aufgenommen und läfst sich nach dem Versetzen mit Soda aus der Lsg. wieder ausäthern. Fügt man zu der wss. oder essigsauren Lsg. des Amidoaldehyds essigsaures Phenylhydrazin, so fällt das Hydrazon in feinen, nahezu farblosen Nädelchen, die beim Erhitzen auf 170° etwas zusammensintern und bei 190—192° unter Gasentw. zu einer klaren Fl. schm. — Der p-Äthylamidobenzaldehyd wird aus Äthylanilalloxan als ein gelbgefärbtes Öl erhalten, das beim Erkalten rasch krystallisiert. In den meisten Lösungsmitteln ist es sll., recht swl. er sich in W. und Ligroin. Beim Versetzen der methylalkoh. Lsg. mit W. erhält man den Aldehyd in feinen Nadeln. Er schm. bei 81—82° zu einem beim Erkalten rasch wieder erstarrenden Öl. Der Aldehyd färbt sich am Licht leicht dunkler. Der Aldehyd wird leicht von Bisulfitlsg. aufgenommen; beim Versetzen dieser Lsg. mit Soda wird der Aldehyd wieder regeneriert. Das Phenylhydrazon bildet feine Nädelchen, die beim Erhitzen bei 160° etwas sintern und bei 182—184° unter Gasentw. schm.

Beim Erhitzen der S. $C_9H_8N_2O_3$ (Gaz. chim. ital. 17. 413 aus Anilalloxan) mit Schwefelsäure auf 160—170° wird ein dunkelrotes Salz erhalten, aus dem durch Neutralisieren mit Soda und Aufnehmen mit Äther der in W. l. p-Amidobenzaldehyd ge-

wonnen wird, welcher sich bald in ein unl. Polymerisationsprod. verwandelt. Der p-Amido-m-toluylaldehyd, aus o-Toluidilalloxan als ein schnell zu Krystallen erstarrendes Öl erhalten, sintert beim Erhitzen über 90° etwas und schm. bei 99—101°. Er geht leicht in eine polymere Form über und zeigt auch sonst große Ähnlichkeit mit dem p-Amidobenzaldehyd (s. DRP. 872557. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 723 u. C. **96**. II. 222 u. 613. von Joh. Rud. Geigy & Co., Basel).

Der p-Amido-m-methoxybenzaldehyd, aus Anisidilalloxan, als weniggefärbte, sich aber schnell dunkelrot färbende Krystallmasse erhalten, wird durch Lösen in warmem Bzl., worin der Farbstoff wl. ist, und Ausfällen mit Petroläther in gelb gefärbten Nadeln gewonnen, die bei 101—102° schm. Von Bisulfitlsg. wird der Aldehyd leicht aufgenommen und wird beim Versetzen dieser Lsg. mit Soda wieder regeneriert. Das Phenylhydrazon krystallisiert aus A. in feinen Nädelchen, die bei 172—174° unter Gasentbindung zu einer klaren Fl. schm. Durch Diazotierung und Zers. der Diazoverb. läßt sich der Aldehyd in *Vanillin* überführen. (Patentbl. **21**. 271. DRP. 108026. 8/7. 98.)

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von Glykokollamidocarbonsäureestern*. In Patent 106502 (vgl. S. 883) wurde ein Verfahren zur Darst. von Glykokollamidocarbonsäureestern beschrieben. Diese Verbb. kann man auch in der Weise gewinnen, daß man unter Benutzung des Verf. des Patents 59874 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. R. 256 u. C. **92**. I. 550) aromatische Amidocarbonsäureester mit Glykokollestern oder Glykokollamiden erhitzt. Dabei treten folgende Rkk. ein:

1. $C_nH_xCO \cdot OAlk. + H_2NR \longrightarrow C_nH_xCO \cdot NHR$,
2. $C_nH_xCO \cdot NH_2 + H_2NR \longrightarrow C_nH_xCO \cdot NHR$.

Nach der Patentschrift wurden dargestellt: 1. *Glykokoll-p-amidobenzoësäuremethylester* (F. 91°) aus *p-Amidobenzoësäuremethylester* und salzsaurem *Glykokollester* oder salzsaurem *Glykokollamid*, dessen bromwasserstoffsaures Salz aus absolutem A. in Nädelchen vom F. 250° krystallisiert. 2. *Diäthylglykokoll-p-amidosalicylsäureester*, dickes Öl, aus *p-Amidosalicylsäuremethylester* und *Diäthylglykokolläthylester*, dessen salzsaures Salz aus absolutem A. in Prismen (F. 185°) krystallisiert. (Patentbl. **21**. 271. DRP. 108027. 4/1. 99.)

Julius Altschul, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines gegen die Magenverdauung resistenten Leimtannats*. Der durch Fällen von Leimlsg. mittels Gerbsäurelsg., in starker Verdünnung, erhaltene Tanninleim-Nd. wird koliert durch Waschen mit W. von dem Tanninüberschuß befreit und dann abgepreßt. Der erhaltene Kuchen wird an der Luft bei etwa 20° auf Horden so lange getrocknet, bis eine Probe im Wasserbade nicht mehr schm. Hierauf wird die M. zerrieben und auf dem Wasserbade oder bei 100—150° getrocknet. Das gelblichweiße, geruch- und geschmacklose Prod. ist im Magensafte schwierig, im alkal. Darmsafte ll. Infolge seiner zusammenziehenden Eigenschaften ist dieser Tanninleim zur therapeutischen Anwendung geeignet. (Patentbl. **21**. 280. DRP. 108130. 17/4. 98.)

Gustav Glock, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Cyanalkalien aus Formamid, bezw. Ammoniumformiat*. Das Verf. zur Darst. von Cyanalkalien besteht darin, daß man Dämpfe, von Formamid bezw. Ammoniumformiat in geschmolzene Alkalien leitet. Arbeitet man mit reinem Formamiddampf, so genügt eine Erhitzung des Alkalis auf 200°; ist jedoch noch Ammoniumformiat oder Wasserdampf zugegen, so muß man über 360° erhitzen. Das neue an dem beanspruchten Verf. liegt darin, daß geschmolzenes Alkali als Zersetzungsmittel des Formamids und zu gleicher Zeit als Mittel zur Salzb. für die entstehende Blausäure benutzt wird. (Patentbl. **21**. 271. DRP. 108152. 15/3. 99.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Dinitrochlorbenzol*. Das s. Dinitrochlorbzl. ist bisher nur durch Ersatz der Amidogruppe im Dinitranilin ($NO_2 : NO_2 : NH_2 = 1:3:5$) durch Chlor erhalten worden (R. Bader, Ber. Dtsch chem. Ges. **24**. 1655). Entgegen den Litteraturangaben über das Verhalten der aromatischen Nitroverbb. gegen Halogene (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2939 u. 3749) läßt sich das s. Dinitrochlorbzl. (weiße Nadeln, F. 59°) in glatter Weise auch durch Chlorieren von Dinitrobzl. darstellen, wenn man Chlor auf Dinitrobzl. in der Wärme und in Ggw. eines Chlorüberträgers z. B. Eisen-

draht, Eisenchlorid, Antimonchlorid einwirken läßt. (Patentbl. **21.** 271. DRP. 108165. 9/2. 99.)

Leopold Cassella & Co, Frankfurt a.M., *Verfahren zur Darstellung von α_1-α_4-Diamido-β_1-β_4-dioxynaphtalin.* Zur Darst. des α_1-α_4-Diamido-β_1-β_4-dioxynaphtalins geht man von primären Disazoderivaten des β_1-β_4-Dioxynaphtalins aus und unterwirft dieselben der Wirkung von Reduktionsmitteln. Um die dabei regenerierte Komponente bequem wiedergewinnen zu können, wählt man am besten wl. Amidosäuren zur Kombination mit dem Dioxynaphtalin (z. B. Naphtionsäure). Da die Salze des Diamidodioxynaphtalins verhältnismäfsig ll. sind, so bietet dann die Trennung der Reduktionsprodd. keine Schwierigkeit. Das α_1-α_4-Diamido-β_1-β_4-dioxynaphtalin hat die Eigenschaft, auf Wolle mit Hilfe von Chrombeizen wasch- und walkechte schwarze Färbungen von grofser Intensität zu liefern. Das Verf. erläutert folgendes Beispiel: 160 kg β_1-β_4-Dioxynaphtalin werden mit 80 kg Ätznatron in W. gel., 400 kg Soda eingetragen und bei 0° C. die Diazoverb. aus 450 kg Naphtionsäure hinzugefügt. Nach Verlauf von 24 Stunden wärmt man langsam bis 50° C. an und fällt den gebildeten Disazofarbstoff mit Kochsalz aus. Der so gewonnene Farbstoff wird in 2000 l kochenden W. gel. Man giebt dann 150 kg Zinkstaub hinzu und läfst unter gutem Rühren allmählich ca. 500 kg Salzsäure einfliefsen, so dafs schliefslich die Lsg. deutlich sauer reagiert. Die Lsg. entfärbt sich unter Ausscheidung von Naphtionsäure. Man filtriert diese ab und fällt aus dem Filtrat das zwl. Sulfat des Dimidodioxynaphtalins mit Schwefelsäure aus. Das Sulfat bildet feine gelblich weifse Nadeln, die sich in Alkalien mit prachtvoll blauer Farbe lösen. Die Konstitution des Diamidodioxynaphtalins ergiebt sich aus seiner Bildungsweise. (Patentbl. **21.** 272. DRP. 108166. 18/4. 99.

Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz, *Verfahren zur Darstellung von Oxyphenoxacetsäuren.* Phenoxacetsäure und ihre Homologen werden durch Erhitzen mit konz. Salzsäure oder durch Schmelzen mit Alkalien unter Abspaltung des Glykolrestes — $CH_2 \cdot COOH$ in Phenole übergeführt. Ebenso verhalten sich auch die analogen Phenoxacetsäuren. Bei der Einw. von Halogenwasserstoffsäure auf alkoxylierte Phenoxacetsäuren bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen auf 100° bleibt dagegen der Glykolrest — $CH_2 \cdot COOH$ auffallenderweise intakt, während die sonst viel beständigere Alkylgruppe glatt abgespalten wird. Es entstehen dabei Oxyphenoxacetsäuren, welche eine vortreffliche therapeutische Wirkung besitzen. Nach der Patentschrift werden auf diese Weise erhalten: *o-Oxyphenoxacetsäure* (*Brenzcatechinacetsäure* aus *Guajakoxacetsäure* und HBr oder HCl; die *Brompropyloxyphenoxacetsäure* aus Eugenoxacetsäure und BrH, durch Abspaltung der Methylgruppe unter gleichzeitiger Anlagerung von BrH nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)O \cdot CH_2 \cdot COOH + 2HBr$$
$$= C_6H_3(C_3H_6Br)(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH + CH_3Br.$$

Feine weifse Nadeln, welche bei 75° (nach dem Erkalten der erstarrten Schmelzprobe bei 82°) schmelzen und gegen 100° unter Gasentwickelung sich zersetzen. Auch durch Kochen mit Sodalsg. oder selbst nur mit W. wird in kurzer Zeit das Halogen vollständig eliminiert. Ebenso verläuft auch die Spaltung der Eugenoxacetsäure mittels Chlorwasserstoffsäure. Auch hierbei lagert sich Chlorwasserstoff an unter B. von *Chlorpropyloxyphenoxacetsäure*, welche bei 70° schm. u. in ihren Eigenschaften dem Bromderivat sich ähnlich verhält. Die alkoh. Lsgg. der halogenhaltigen, sowohl wie auch der halogenfreien SS. werden durch Zusatz von wss. Eisenchloridlsg. intensiv grün gefärbt. (Patentbl. **21.** 297. DRP. 108241. 2/10. 96.)

Apparate. **Giovanni Battista Baldo**, Triest, *Apparat zum abwechselnden Fördern bestimmter Mengen zweier Gase in einen zur Mischung derselben dienenden Behälter.* (Patentbl. 21. 494. DRP. 107335. 15/6. 98.)

Armand le Docte, Gembloux, Belgien, *Vorrichtung zur Gasanalyse.* Das Neue an dieser, dem bekannten ORSAT'schen Gasapparat ähnlichen Vorrichtung besteht darin, dafs die Welle für den auf- und abbeweglichen Flüssigkeitsbehälter zum An-

saugen der Gasprobe mit einer Welle von geringerem Durchmesser verbunden ist, auf die ein Gegengewicht wirkt, dafs vor einer Skala auf- u. abgestellt werden kann. Aufserdem ist der Flüssigkeitsbehälter mit einer Ausgleichkette versehen. Durch diese Einrichtung wird bezweckt, die Bewegung des Flüssigkeitsbehälters durch eine geringe, leicht auszuführende und zu überblickende Bewegung des Gegengewichtes herbeizuführen. (Patentbl. **21.** 500. DRP. 107590. 6/10. 98.)

Franz Henrik Aubert Wielgolaski, Christiania, *Verfahren zum Scheiden von in einer Flüssigkeit enthaltenen, fein verteilten, bezw. fein verteilten und gelösten Substanzen von verschiedenem spezifischen Gewicht.* Die Trennung von in einer Flüssigkeit fein verteilten, bezw. gelösten Substanzen von verschiedenem spez. Gewicht wird dadurch erreicht, dafs in eine Zentrifuge die die suspendierten Teilchen enthaltende Flüssigkeit und eine andere Flüssigkeit, z. B. W., in gesonderten Strömen derart zusammengeführt werden, dafs erstere in den Wasserstrom eintritt, wenn sich dieser in einem Kanal in der Richtung gegen die Umdrehungsaxe bewegt. Dadurch findet eine Scheidung der suspendierten, bezw. gelösten Substanzen derart statt, dafs die schwereren Teilchen dem Wasserstrom entgegen nach aufsen, die leichteren dagegen mit dem Wasserstrom nach innen geführt werden. (Patentbl. **21.** 433. DRP. 108447. 3/2. 99.)

Friedrich Schoof, Magdeburg-Wilhelmstadt, *Vorrichtung zur Regelung der Dampfeinströmung an Verdampfapparaten.* (Patentbl. **21.** 478. DRP. 108449. 27/1. 99.)

A. Wenck, Magdeburg, *Kombinierter Destillations- und Calcinierofen.* (Patentbl. **21.** 483. DRP. 108724. 23/3. 98.)

Société J. Lacroix & Co., Paris, *Gasbrenner mit hartem Gesteineinsatz.* In der Gasausströmungsöffnung sind Einsätze aus feuerfestem Gestein von mindestens Härtegrad 7 vorgesehen, um die Verbrennung des Brennerkopfes auszuschliefsen. (Patentbl. **21.** 452. DRP. 108784. 18/6. 98.)

Emil Gundelach, Gehlberg i. Th., *Kathode für Vakuumröhren.* Bei den neuen, mit hoher Unterbrechungszahl arbeitenden Unterbrechern wird in der in der Regel aus Aluminium bestehenden Kathode eine solche Hitze erzeugt, dafs die Gefahr des Schmelzens vorliegt. Um dies zu vermeiden, hinterkleidet man die Kathode mit einem schwerer schmelzbaren Metall wie Nickel, Kupfer, Eisen. (Patentbl. **21.** 501. DRP. 108984. 16/4. 99.)

Eis- u. Kälteerzeugung. **Heinr. Mackes**, Krefeld, *Vorrichtung zum Kühlen (Wärmen, Entkeimen) von Luft.* (Patentbl. **21.** 357. DRP. 107818. 13/9. 98.)

Otto Hentschel, Grimma i. S., *Spiralkühler mit Stauschieber.* (Patentbl. **21.** 394. DRP. 107820. 30/3. 99.)

Trockenvorrichtungen. **Charles Emile Bourry**, Paris, *Trockentunnel.* (Patentbl. **21.** 477. DRP. 106704. 19/2. 99.)

Friedrich Correll, Neustadt a. d. Haardt, *Trocken- oder Kühlvorrichtung.* (Patentbl. **21.** 379. DRP. 107219. 22/1. 99.)

Swerak, Kohl & Eisfeld, Hamburg, *Trockendarre für Sand und andere körnige Stoffe.* (Patentbl. **21.** 379. DRP. 107220. 11/4. 99.)

Max Schöndorff, Mülheim a. d. Ruhr, *Drehbare oder anderweit bewegliche Samenrösttrommel.* Bei dieser beweglichen Samenrösttrommel ist die innere Wandung mit Porzellan, Thongut oder Email ausgekleidet. (Patentbl. **21.** 517. DRP. 107714. 24/2. 99.)

Franz Deifsler, Berlin, *Abdichtung der Seitenböden bei Trockentrommeln.* (Patentbl. **21.** 517. DRP. 107914. 20/11. 98.)

Emil Pafsburg, Berlin, *Selbstthätig wirkende Entleerungsvorrichtung für Vakuumtrockenapparate.* (Patentbl. **21.** 517. DRP. 107915. 29/1. 99.)

Möller & Pfeifer, Berlin, *Zellentrommel für Trockenapparate.* (Patentbl. **21.** 424. DRP. 108250. 29/7. 98.; Zus.-Pat. zu 103144. 21/7. 97.)

Heinrich Kerrinnes, Jorksdorf p. Gr. Baum, Ostpr., *Mehrstöckiger Schuppen zum Trocknen von Torf und dergl.* (Patentbl. 21. 477. DRP. 108333. 29/11. 98.)

Ludwig Roselius, Bremen, *Verfahren und Vorrichtung zum Schnellrösten, insbesondere von Kaffee.* Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daſs nicht, wie bisher, als Ergänzungsmaterial des beim Absaugen entstehenden Vakuums im Inneren die Heizungsgase oder gewöhnliche vorgewärmte Luft, sondern reiner Sauerstoff verwendet wird. (Patentbl. 21. 424. DRP. 108339. 19/2. 99.)

W. J. E. Koch, Hamburg, *Rotierende Darr- oder Rösttrommel mit wechselnder Fördergeschwindigkeit für das Röstgut.* (Patentbl. 21. 424. DRP. 108390. 10/3. 99.)

A. Burkhardt, Erfurt, *Zirkulationstrockenkanal.* (Patentbl. 21. 424. DRP. 108411. 7/7. 98.)

Franz Deiſsler, Berlin, *Röhrentrockner.* (Patentbl. 21. 517. DRP. 108598. 22/4. 98.)

Albert Ungnad, Gröningen, Bez. Magdeburg, *Rotierender Zylindertrockenapparat.* (Patentbl. 21. 517. DRP. 108894. 16/4. 99.)

Emanuel Stauber, Berlin, *Verfahren zum Darren oder Trocknen von Kohle und anderen Stoffen.* Das in einem beheizten Raume befindliche Gut wird durch abwechselnde Einwirkung von Luftverdünnung und Preſsluft getrocknet. (Patentbl. 21. 517. DRP. 109182. 5/11. 98.)

Filter. **Herrmann Wallstab**, Hoym i. Anh., *Einrichtung an Filterpressen zur Ermöglichung mehrerer hinter einander ohne Aufschrauben der Presse erfolgender Filtrierungen.* (Patentbl. 21. 374. DRP. 107738. 23/2. 99.)

James Wilson, Wandsworth, England. *Filter.* (Patentbl. 21. 381. DRP. 107739. 20/2. 98.)

Heinrich Springmann, Berlin, *Verfahren und Einrichtung zum ununterbrochenen Betrieb von Filteranlagen.* (Patentbl. 21. 354. DRP. 107864. 22/10. 98.)

Max Arndt, Aachen, *Gasfilter mit Trockengefäſs.* Das Gasfilter soll hauptsächlich dazu dienen, Rauchgase, welche zwecks Bestimmung ihres Kohlensäuregehaltes durch eine Gaswage geleitet oder zur Gasanalyse entnommen werden sollen, von Staub, Ruſs u. dgl. zu befreien und dieselben gleichzeitig gut zu mischen und zu trocknen. (Patentbl. 21. 386. DRP. 108065. 17/7. 98.)

Wasserreinigung. **Wilh. Henneberg**, Hamburg, *Klärvorrichtung.* (Patentbl. 21. 381. DRP. 108040. 3/3. 99.)

Desinfektion. **Transportabler Dampfentwickler, G. m. b. H.**, Berlin, *Verfahren zum Verflüchtigen verdampfbarer Stoffe.* Das Verfahren hat den Zweck, gewisse Räume, wie z. B. Rauchwarenmagazine, mit Dämpfen flüchtiger Substanzen, wie Campher, Naphtalin u. dgl. anzufüllen ohne Mitwirkung von Wasserdampf, welcher den Waren schädlich ist. Dies geschieht in der Weise, daſs in einen geschlossenen Behälter, in dessen oberem Teile sich das Gefäſs mit der zu verdampfenden Substanz befindet, ein glühender Bolzen eingelassen wird, der durch seine strahlende Wärme die Substanz erhitzt. Gleichzeitig wird unten in den Behälter ein Luftstrom eingeführt. Derselbe erhitzt sich an dem glühenden Bolzen, streicht über die zu verflüchtigende Substanz hinweg und führt deren Dämpfe mit sich durch ein im oberen Teil des Behälters befindliches Ableitungsrohr nach dem Verwendungsort. (Patentbl. 21. 387. DRP. 108413. 6/11. 98.)

August Roth u. **Georg Voigt**, Hannover, *Verfahren zum Schutz der Möbelpolsterung vor Motten unter Verwendung einer Lösung von Schwefel im Schwefelkohlenstoff.* Um die Polsterung der Möbel vor den Motten zu schützen, werden sowohl das Polstermaterial als auch der Façonüberzug mit einer 10%ig. Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bestrichen. (Patentbl. 21. 412. DRP. 108517. 19/3. 98.)

James Luvian Wade, London, *Desinfektionsapparat.* (Patentbl. **21.** 496. DRP. 108903. 22/7. 98.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Haltbarmachung von Akroleïnlösungen.* Um die desinfizierenden Eigenschaften des Akroleïns, dessen verdünnte Lösungen denjenigen des Formaldehyds überlegen sind, verwerten zu können, mufste eine Form gefunden werden, Akroleïnlsgg. haltbar zu machen. Dies geschieht in der Weise, dafs man zu 100 g Akroleïn 1 g Schwefligsäureanhydrid oder 2 g schwefligsaures Calcium zusetzt. Disakrylbildung tritt dann nicht ein. (Patentbl. **21.** 497. DRP. 109053. 28/2. 99.)

Karl Schröder u. Philipp Lippert, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines Schabenvertilgungsmittels.* Meerrettig und W. werden zu einem steifen Brei eingekocht u. nach Hinzufügung eines Backpulvers (Weinstein u. Natron) im heifsen Ofen geröstet. Der nach dem Erkalten gepulverten M. werden Puderzucker, Borax u. Kalkgrün untergemischt. Das staubfeine Präparat wird in der bekannten Weise zerstäubt. Die durch den durchdringenden, lange andauernden Meerettiggeruch angelockten Schaben werden infolge des Genusses des Mittels getötet. (Patentbl. **21.** 504. DRP. 109077. 30/3. 99.)

Gesundheitspflege. **Emil Behring u. W. G. Ruppel**, Marburg, *Verfahren zur Herstellung einer hochgiftigen und immunisierenden Substanz aus Tuberkelbacillen, bezw. Tuberkelbacillenkulturen.* Die Erfindung besteht in der Darst. einer in den Tuberkelbacillen entdeckten säureartigen Substanz, der *Tuberkulinsäure*, und deren salzartiger Verbb., des tuberkulinsauren *Tuberkulosamins*, bezw. tuberkulinsauren Albumins. Mucinfrei gewaschene, dann getrocknete u. zerkleinerte Tuberkelbacillen werden mit W. ausgelaugt. Aus der durch Zentrifugieren von den Bacillen befreiten klaren Flüssigkeit wird das tuberkulinsaure Tuberkulosamin mittels Essigsäure oder Mineralsäuren ausgefällt. Aus dem Filtrate dieser Fällung schlägt salzsäurehaltiger A. die Tuberkulinsäure nieder. Der zuerst gewonnene Nd. (das tuberkulinsaure Tuberkulosamin) kann durch Behandeln mit verd. Schwefelsäure in Tuberkulosaminsulfat übergeführt werden. Zur gründlicheren Reinigung kann man diese Substanz dann noch in das pikrinsaure Salz verwandeln. Aus dem Sulfat erhält man die freie Base (Tuberkulosamin) durch Behandeln des Sulfates mit Barytwasser.

Laugt man die bereits mit W. extrahierten Bacillen mit sehr verdünnter Sodalösung aus, so fällt aus diesen Lsgg. essigsäurehaltiger A. eine Eiweifsverb. der Tuberkulinsäure (tuberkulinsaures Albumin) aus.

Die immunisierende, bezw. giftige Wirkung der drei Substanzen wächst in der Reihenfolge: S., Salz, Base, d. h. am schwächsten wirkt die Tuberkulinsäure, am stärksten das Tuberkulosamin. (Patentbl. **21.** 452. DRP. 108516. 29/9. 98.)

E. Merck, Darmstadt, *Herstellung von Tuberkulosetoxin durch fraktionierte Auslaugung von Tuberkelbacillen.* Die bisher angewendeten Verfahren, Tuberkulosetoxin herzustellen, gestatten keine vollständige Auslaugung der Tuberkelbacillen. Dies trifft auch für das in der Patentschrift 101255 (vgl. C. **99.** I. 960) beschriebene Verf. zu. Um eine möglichst grofse Ausbeute zu erhalten, ohne dabei das Toxin durch die Anwendung hoher Temperaturen zu schädigen, wird folgendermafsen verfahren. Entfettete und mittels Natronlauge von Mucin befreite, zerkleinerte Tuberkelbacillen werden mit einem Auslaugungsmittel, z. B. W., stundenlang bei 35° extrahiert, die abgegossene Flüssigkeit wird aufbewahrt. Alsdann wird der Rückstand in derselben Weise bei 40° ausgelaugt und dieser Auszug mit dem zuerst erhaltenen vereinigt. So fährt man fort bis zu 100°. Sämtliche Auszüge werden vereinigt und können in der Kälte bei Luftleere konz. werden. (Patentbl. **21.** 452. DRP. 108593. 5/11. 98.)

Metalloide. **Verein chemischer Fabriken**, Mannheim, *Verfahren zur Entfernung von Arsen aus arsenhaltigen Röstgasen.* Die arsenhaltigen Röstgase werden durch eine Schicht rotglühender eisenoxydhaltiger Materialien, am zweckmäfsigsten Kiesabbrand, geleitet. In ähnlicher Weise wie Eisenoxyd können andere Oxyde dienen, welche, wie z. B. das Chromoxyd, mit den Oxydationsstufen des Arsens ähnliche feuer- u. säurebeständige Verbb. bilden, wie es diejenigen des Eisenoxyds sind. Das beschriebene Verf. hat gleich dem Verf. gemäfs Patent 107995 (vgl. S. 934) das Überführen der Röstgase über glühende oxydhaltige Stoffe zum Gegenstand, unter-

scheidet sich aber von jenem grundsätzlich dadurch, daſs die dort für unerläſslich angegebenen Nebenmaſsnahmen hier erläſslich sind. (Patentbl. **21.** 354. DRP. 106715. 31/7. 98.)

Verein chemischer Fabriken, Mannheim, *Röstofen zur Ausführung des durch das Patent 107995 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.* (Patentbl. **21.** 387. DRP. 108445. 9/12. 98.; Zus.-Pat. zu 107995. 31/7. 98.; vgl. vorstehend.)

Verein chemischer Fabriken, Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Benutzung von eisenoxydhaltiger Kontaktsubstanz.* Die Erfahrungen des Groſsbetriebes mit dem Verf. des Patentes 107995 haben ergeben, daſs die Überführung der schwefligen S. in Schwefelsäureanhydrid sehr erheblich gesteigert wird, wenn man das die schweflige S. enthaltende Reaktionsgemisch mit getrockneter, zweckmäſsig vorgewärmter Luft derartig verdünnt, daſs es etwa 2 bis 3 Volumprozent schweflige S. enthält. (Patentbl. **21.** 355. DRP. 108446. 17/12. 98.; Zus.-Pat. zu 107995. 31/7. 98.; vgl. vorstehend.)

Georg Krell, Bruchhausen b. Hüsten, *Konzentrationsapparat für Schwefelsäure.* (Patentbl. **21.** 433. DRP. 108532. 20/4. 99.; Zus.-Pat. zu 83540. 3/10. 94.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** R. 1031.)

Albert Verley, Courbevoie b. Paris, *Verfahren zur elektrischen Darstellung von Ozon.* Das Verf., Ozon durch Schwingungen höherer Frequenz zu erzeugen, besteht darin, daſs man einen zu dem Ozonisator parallel geschalteten Kondensator anwendet. Ausgeführt wurde das Verf. unter Anwendung der besonderen Anordnung, daſs der Kondensator parallel zum Ozonisierungsapparat bei gleichzeitiger Einschaltung einer Funkenstrecke zwischen Kondensator und Ozonisator geschaltet ist. Hierdurch wird erreicht, daſs die elektrische Energie möglichst wenig äuſsere als Wärmeentwickelung sich kundgebende Arbeit, dagegen möglichst viel in Ozonbildung resultierende Arbeit verrichtet. (Patentbl. **21.** 387. DRP. 108376. 20/8. 97.)

Bernhard Scheid, Frankfurt a. M.-Bockenheim, *Verfahren zur Darstellung von metallischem Silicium.* Man stellt metallisches Silicium dar, indem man ein Gemisch von Siliciumcarbid (Carborundum) u. Kieselsäure einer beispielsweise durch den elektrischen Strom oder auch auf beliebige andere Weise erzeugten sehr hohen Temperatur aussetzt. Die Kieselsäure kann ganz oder teilweise durch saure oder neutrale Silikate der Alkalien, Erdalkalien oder Eisen ersetzt werden. Die B. des Siliciums verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$2SiC + SiO_2 = 3Si + 2CO \text{ oder: } 4SiC + Na_2Si_2O_5 = Na_2SiO_3 + 4CO + 5Si;$$
$$\text{oder: } 6SiC + Na_2Si_2O_5 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + 6CO + 9Si$$
$$\text{oder: } 2SiC + 3Na_4SiO_4 = 2Na_6SiO_5 + 4CO + 6Si \text{ etc.}$$

Das auf diese Weise erhaltene Silicium bildet derbe Knollen, Brocken oder bei entsprechenden Gröſsenverhältnissen des verwendeten Ofens formlose Blöcke. Das Verfahren entspricht dem von Warren, Chem. News **75.** 2, angegebenem, wonach Metalloxyde durch Calciumcarbid reduziert werden. (Patentbl. **21.** 433. DRP. 108817. 1/3. 99.)

Cyan. **Adolph Frank,** Charlottenburg und **Nikodem Caro,** Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Cyanamidsalzen.* Das Verf. zur Darstellung von Metallsalzen des Cyanamids besteht darin, daſs man auf die Carbide, bezw. Carbidbildungsgemische der betreffenden Metalle, welche in möglichst dünnen Schichten ausgebreitet, bezw. von möglichst poröser Gestalt sind, Stickstoff in reichlicher Menge bei erhöhter Temperatur (Dunkelrotglut bis Weiſsglut) zur Einw. gelangen läſst. Hierdurch unterscheidet sich das neue Verf. von dem der Patente 88363, 92587 u. 95660 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** R. 816 u. C. **96.** II. 1016; **97.** II. 654 u. **98.** I. 813), wonach die Cyanide erhalten werden. Die Reaktion erfolgt nach den Gleichungen:

$$R_2C_2 + N_2 = R_2N_2C + C, \text{ bezw. } BaCO_3 + 3C + 2N = BaN_2C + 3CO.$$

(Patentbl. **21.** 434. DRP. 108971. 16/6. 98.)

Schluſs der Redaktion: den 7. Mai 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 22. 30. Mai.

Apparate.

F. Cochius, *Neue praktische Exsikkatoren mit grofser Trockenwirkung und verbesserter Deckelkonstruktion.* Die Trockenwirkung eines Exsikkators richtet sich hauptsächlich nach der Gröfse der sich darbietenden Fläche des Trockenmittels. Vf. buchtet deshalb die Seitenwände unter Anbringung von ringförmigen Scheidewänden aus und schafft dadurch in der Mitte des Exsikkators kreisförmige Behälter für das Trockenmittel. Ebenso ist der Boden ausgebuchtet. 5 g W. werden aus einem Porzellantiegel in einem derartigen Exsikkator in 77—80 Stunden, wenn nur der Boden mit Schwefelsäure beschickt wird in 125 Stunden, in einem gewöhnlichen SCHEIBLER'schen Exsikkator in 153 Stdn. abgetrocknet. 10 g brauchen entsprechend 155—240—300 Stdn. In einem Exsikkator mit zwei derartigen seitlichen Ausbuchtungen beträgt die Trockenzeit für 5 und 10 g je 48 und 108 Stunden.

Um ein Abrutschen des Deckels zu verhindern, giebt Vf. demselben einen nach unten übergreifenden Wulstrand. Das Abheben des Deckels bei Evakuierung des Exsikkators wird dadurch ermöglicht, dafs in die luftdicht aufeinander geschliffenen Flächen Kanäle (Rinnen, Löcher, Schlitze) eingelassen sind, welche beim Drehen des Deckels aufeinander kommen und den Lufteintritt in den App. gestatten. Die Exsikkatoren sind zu beziehen von Dr. H. GEISSLER's Nachf. FRANZ MÜLLER-Bonn. (Chem.-Ztg. **24**. 266. 28/3.) WOY.

R. Wischin, *Über das Lamansky-Nobel'sche Viskosimeter.* Vf. empfiehlt das bereits schon früher (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **4**. 90; C. **97**. I. 1136) von ihm beschriebene LAMANSKY-NOBEL'sche Viskosimeter, das, neuerdings noch von den ihm anhaftenden Mängeln (vgl. SINGER, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **4**. 18) völlig befreit, einen leicht zu handhabenden, sehr stabilen App. darstellt. Zweckmäfsig ist, bei Viskositätsbestimmungen, ohne Rücksicht auf den zu benutzenden App., stets nur klare oder filtrierte Öle zu verwenden. Auch lassen sich alle beim ENGLER'schen Viskosimeter als praktisch erwiesenen Einrichtungen und Abänderungen ohne weiteres auch auf das LAMANSKY-NOBEL'sche Viskosimeter übertragen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **7**. 73—75. 1/4. Baku.) ROTH.

A. Smits, *Über einen Manostat.* Um bei Siedepunktsbestimmungen und für ähnliche Zwecke unter konstantem Druck arbeiten zu können, verbindet man den Raum, in welchem der konstante Druck herrschen soll, mit einem Quecksilbermanometer. Durch Herstellung oder Aufhebung von Kontakten wird bei Schwankungen des Manometers entweder eine Saugvorrichtung oder ein Gebläse in Thätigkeit gesetzt. Wegen der näheren Einrichtung des App. mufs auf das Original verwiesen werden. (Z. physik. Ch. **33**. 39—46. 3/4. Amsterdam.) BODLÄNDER.

Armand Gautier, *Über die Apparate aus geschmolzenem Quarz.* Gelegentlich der Mitteilung von DUFOUR (S. 892) weist der Vf. darauf hin, dafs er enge Röhren aus geschmolzenem Quarz schon 1869 verwendet und 1878 ausgestellt hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 816. [26/3.*].) BODLÄNDER.

Wilhelm Büttner, *Extraktionsapparat.* Zu dem auf S. 82 beschriebenen Extraktionsapp. giebt Vf. noch einige Verbesserungen an. (Pharm. Centr.-H. **41**. 243—45.) Arendt.

Fritsch u. **Venator**, *Ersatz der Drahtnetze und Sandbäder durch Aluminiumplatten in chemischen Laboratorien.* Vff. verwenden seit Jahren mit bestem Erfolge statt der Sand- u. Wasserbäder zum Abdampfen Aluminiumplatten von 4 mm Dicke, statt der Drahtnetze solche von 3 mm Dicke. Die Platten werfen sich nicht, werden auch nicht durch die Flamme oder Säuredämpfe angegriffen. Die Verdampfung geht ruhig, schnell und ohne Stoßen bei sehr guter Ausnützung der Wärme von statten. (Chem.-Ztg. **24**. 286. 4/4.) Woy.

G. A. Hulett, *Über Kalibrierung einer Glasröhre und einige Kompressibilitätskoeffizienten.* Statt durch die Verschiebung eines Quecksilberfadens kann man eine Röhre einfacher u. genauer kalibrieren, wenn man mit Hilfe einer Kapillarpipette aus der mit Quecksilber gefüllten Röhre, nach einander immer gleiche Mengen Quecksilber herausnimmt und die dadurch hervorgerufene Verschiebung des Niveaus mißt. Die einzelnen mit der Pipette herausgenommenen Quecksilbermengen werden in einer an die Kapillarpipette angeschmolzenen Kugel vereinigt und zusammen gewogen.

Es wurde die Kompressibilität von *Wasser* mit Hilfe einer so kalibrierten Röhre zu $45{,}3\cdot10^{-6}$ bei 9°, zu $41{,}9\cdot10^{-6}$ bei 50° bestimmt. Die Kompressibilität des *p-Toluidins* bei 45° ist $51{,}2\cdot10^{-6}$. (Z. physik. Ch. **33**. 237—44. 17/4.) Bodländer.

Organische Chemie.

Berthelot, *Über die Gleichzeitigkeit der Oxydations- und Hydratationserscheinungen bei organischen Verbindungen unter den vereinigten Einflüssen von freiem Sauerstoff und Licht.* (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 42—57. Mai. — C. **99**. II. 957.) Hesse.

Berthelot, *Bemerkungen über die Bildung von Alkohol und Kohlensäure und über die Absorption von Sauerstoff durch die Gewebe der Pflanzen.* (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 57—66. Mai. — C. **99**. II. 212.) Hesse.

Louis Henry, *Über einige Reaktionen des Methanals.* Äquimolekulare Mengen Polyoxymethylen $(HCHO)_n$ und PCl_5 reagieren bei gewöhnlicher Temperatur unter beträchtlicher Erwärmung, dabei entsteht, allerdings in wenig befriedigender Ausbeute, *Methylenchlorid*, CH_2Cl_2. Wie PCl_5, so wirkt auch PBr_5 oder das Chlorobromid PCl_3Br_2, bezw. ein Gemisch von PCl_3 und trockenem Brom in molekularen Mengen unter energischer Einw. und B. von *Methylenbromid* in befriedigender Ausbeute, so daß sich dieser Weg wohl zur Darst. der reinen Verb. eignet.

Werden äquimolekulare Mengen Polyoxymethylen und Acetylchlorid im zugeschmolzenen Wurtz'schen Kolben auf 100° erhitzt, so entsteht durch einfache Aneinanderlagerung *Monochlormethylacetat*, $CH_2ClO.CO.CH_3$, das auch, weniger vorteilhaft, durch Einw. von Chlor, besser von Sulfurylchlorid auf Methylacetat im Sonnenlichte gewonnen wird. Der substituierende Einfluß des Chlors erstreckt sich also ausschließlich auf die durch den Sauerstoff mehr beeinflußte CH_3-Gruppe.

Gasförmiger Bromwasserstoff wandelt Polyoxymethylen in *s-Dibrommethyläther*, $(CH_2Br)_2O$, um, während HCl-Gas nicht einwirkt. Dementsprechend reagiert Acetylbromid noch leichter auf Polyoxymethylen als Acetylchlorid; Reaktionsprodukt ist *Monobrommethylacetat*, $CH_2BrO\cdot CO\cdot CH_3$, eine farblose, stechend riechende Fl., Kp_{760} ca. 130°, Kp_{40}. 70°, D^{12}. 1,6560, unl. in W., mit dem sie sich allmählich zu HBr, Essigsäure und Methanal umsetzt.

Nach den vorläufigen Verss. scheint die Anlagerung negativer Chloride u. Bromide an das Methanal eine allgemeine Rk. zu sein, die zur B. einfach halogenierter Methylester führt. (Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 48—56; Sep. vom Vf.) HELLE.

Louis Henry, *Über Methyläthylketon.* (Vorläufige Mitteilung.) Leitet man Chlor, besonders bei Sonnenlicht, in Methyläthylketon ein, so entstehen zwei einfach gechlorte *Verbb.*, eine primäre, $CH_2Cl\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$, und eine sekundäre, $CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_3$ als farblose, stechend riechende Fll., die spezifisch schwerer als W. sind und sich darin nicht lösen. Die primäre Verb., Kp. 124—125°, liefert bei der Oxydation mittels HNO_3 Monochloressigsäure, die sekundäre, Kp. 114—115°, dagegen α-Chlorpropionsäure. Wie Chlor, so verhält sich auch Sulfurylchlorid. Freies Brom wirkt ebenfalls lebhaft ein unter B. zweier monobromierter Verbb., farbloser, sehr stechend riechender Fll., von denen jede ungefähr 20° höher siedet als die entsprechende Chlorverbindung.

Umsetzung mit Kaliumacetat in alkoh. Lsg. wandelt die Chlorderivate in die *Acetate*, $CH_2(C_2H_3O_2)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$, Kp. 176°, und $CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_3O_2)\cdot CH_3$, Kp. 164°, farblose, angenehm riechende Fll. um, die beim Verseifen die Ketoalkohole, $CH_2OH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$, *Propionylcarbinol*, Kp. 160°, und $CH_3\cdot CO\cdot CHOH\cdot CH_3$, *Methylacetylcarbinol*, Kp. 148°, liefern, farblose, angenehm riechende Fll., die schwerer sind als W. und sich darin lösen.

Durch Einw. konz. wss. KCN-Lsg. in der Kälte auf die Chlorderivate entstehen die Ketonitrile, $CH_2CN\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$, *Propionylacetonitril*, Kp. 164—165°; die H-Atome des mit der CN-Gruppe verbundenen Methylens sind durch Metall ersetzbar, und $CH_3\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CH_3$, *α-Acetylpropionitril*, farblose, eigentümlich riechende Fl., Kp. 145—146°, unl. in W.; das H-Atom der CH-Gruppe ist durch Metall ersetzbar. Aus der Na-Verb. entsteht durch CH_3J *Dimethylacetylacetonitril*, $(CH_3)_2C(CN)\cdot CO\cdot CH_3$, Kp. 163—164°. Die Einw. von Sulfurylchlorid auf das Ketonitril selbst oder seine Na-Verb. führt zum *α-Acetyl-α-chorpropionitril*, einer schwach gelblichen, äufserst stechend riechenden Fl., Kp_{45}. 95°, die durch Umsetzung mit KCN *Methylacetylmalonitril*, $(CN)_2C(CH_3)CO\cdot CH_3$, Kp_{30}. 122°, liefert. Sämtliche Cyanderivate sind durch verd. SS. leicht verseifbar. Gegen wss. Alkalien sind die Ketonitrile beständiger als die ihnen isomeren Verbb., Butyryl- u. Isobutyrylcyanid. (Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 57—63; Sep. vom Vf.) HELLE.

Berthelot u. Le Chatelier, *Über die Schnelligkeit der Explosion des Acetylens.* (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 15—27. Mai. — C. **99**. II. 601.) HESSE.

Heinrich Struve, *Zur Kenntnis der Eigenschaften des Glycerins.* Vf. hat sich mit Wasserbestimmungen in Glycerin beschäftigt u. kommt zu folgenden Schlüssen: Das reinste Glycerin des Handels enthält 6—8 % W. Das käufliche Glycerin verliert beim Trocknen unter der Luftpumpe nicht seinen ganzen Wassergehalt, sondern 1,52 % W. bleiben zurück. Das möglichst entwässerte Glycerin ist überaus hygroskopisch u. nimmt aus der umgebenden Luft nach u. nach 17,46 % W. auf. Bei der Dest. von Glycerin mit W. verflüchtigen sich zugleich mit den Wasserdämpfen kleine Quantitäten von Glycerin. Diese Thatsache steht im Widerspruch mit der Angabe von GANTTER (Z. anal. Ch. **34**. 423; C. **95**. II. 695). (Z. anal. Ch. **39**. 95—99. April [15/11. 1899] Tiflis.) WOY.

A. Kötz, *Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den Disulfonen, Trisulfonen und Tetrasulfonen.* Die Verss. über Substitution, Alkylierung, Kondensation mit Aldehyden, Einw. von salpetriger S. und Kuppelungsfähigkeit mit Diazoniumverbb. haben ergeben, dafs den H-Atomen in den Komplexen $CH_2(SO_2\cdot)_2$ und $CHR(SO_2\cdot)_2$ eine bei weitem geringere Reaktionsfähigkeit zukommt als in anderen Methylenderivaten, z. B. Acetessigester, Malonester, Cyanessigester, Desoxybenzoin etc. Auch die Aci-

dität der formulierten Disulfone ist gering, da die Bestimmung der Leitfähigkeit ergab, dafs in einer $^1/_{100}$-norm.-Lsg. eine Dissociation von nur $^1/_{10}$% anzunehmen ist; durch Einführung einer dritten, stark sauren Gruppe, z. B. $C_6H_5 \cdot SO_2$, gelangt man dagegen zu Körpern, welche sich wie starke einbasische SS. verhalten. — In seiner Habilitationsschrift (1898) hat der Vf. über eine Reihe von Verbb. berichtet, welche zum Teil inzwischen auch von AUTENRIETH u. WOLFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1381; C. **1899**. II. 33) beschrieben und in bezug auf ihr Verh. gegen Brom untersucht worden sind. Zur Ergänzung der bereits vorhandenen Angaben teilt er folgendes mit: Durch Alkylieren geht das *Tetramethylen-1,3-disulfon* (I.) in das *2,2-Dimethyl-* (II.; F. 245°), bezw. *2,2-Diäthyltetramethylen-1,3-disulfon* (F. 209°) über. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von AUTENRIETH und WOLFF fand der Vf. das Tetramethylendisulfon, sowie dessen Alkylderivate, entsprechend der STUFFER'schen Verseifungsregel, gegen Alkalien beständig. — Mit salpetriger Säure und Diazobenzolhydrat reagierten die Disulfone nicht. — Von Aldehyden wirkte nur der *Formaldehyd* ein, und zwar analog wie auf Malonester und Acetessigester (KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2346; **26**. 1087; C. **94**. II. 737; **98**. II. 41) unter Verbindung zweier Moleküle Disulfon durch eine Methylengruppe zu Tetrasulfonen, $CH_2[CH(SO_2 \cdot R)_2]_2$. Kocht man z. B. *Methylendiäthylsulfon*, $CH_2(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$, in alkoh. Lsg. mehrere Stunden mit 40%ig. Formaldehydlsg. unter Zusatz von Piperidin, Diäthylamin oder anderen sekundären Basen als Kondensationsmittel, so fällt das *Tetraäthyltetrasulfon*, $CH_2[CH(SO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$, vom F. 154° aus. Ebenso wurden dargestellt: *Tetrapropyltetrasulfon*, $CH_2[CH(SO_2 \cdot C_3H_7)_2]_2$ (F. 156—157°), die analoge *Isopropylverb.*, $C_{15}H_{32}O_8S_4$, (F. 129,5°) und das *Ditrimethylentetrasulfon* (III.), dessen

I. $H_2C{<}\begin{smallmatrix}SO_2 \cdot CH_2\\ SO_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}CH_2$ II. $(CH_3)_2C{<}\begin{smallmatrix}SO_2 \cdot CH_2\\ SO_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}CH_2$ III. $CH_2\left[CH{<}\begin{smallmatrix}SO_2-CH_2\\ SO_2-CH_2\end{smallmatrix}{>}CH_2\right]_2$

F. oberhalb 300° liegt. — Versucht man, das *Trimethylendisulfon* in gleicher Weise mit Formaldehyd zu vereinigen, so wird es zur *Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$, aufgespalten; erhitzt man dagegen in wss. Lsg. ohne Zufügung eines Kondensationsmittels, so scheidet sich ein bei 238° unter Zers. schm. Körper ab, der eine Verb. $CH_2{<}\begin{smallmatrix}SO_2-CH_2\\ | \\ SO_2-CH_2\end{smallmatrix} + 2CH_2O$ zu sein scheint. — Die neuen Tetrasulfone sind in W. swl., farb- und geruchlose, gut krystallisierende Verbb., die von konz. Schwefelsäure in der Kälte unzers., beim Erwärmen unter Entw. von SO_2 gel. werden; Salpetersäure greift erst beim Erwärmen an; Halogene erzeugen Substitutionsprodd., welche, wie z. B. das *Dibromtetraäthyltetrasulfon*, $CH_2[CBr(SO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$, vom F. 176°, von verdd. Alkalien wieder in die halogenfreien Grundkörper übergeführt werden. Von h. 5%ig. NaOH werden die Tetrasulfone gel.; aus diesen Lsg. scheiden sie sich beim Erkalten wieder ab, während sie in solchen mit 15% NaOH auch in der Kälte gel. bleiben; erhitzt man die Tetrasulfone mit 15—20%ig. überschüssiger NaOH mit oder ohne A. im Rohr mehrere Stunden auf 100°, so werden sie in Disulfone und Formaldehyd(?) gespalten; durch Behandeln mit Alkalien und Alkylhaloiden geben die Tetrasulfone dialkylierte Disulfone; so liefert z. B. das Tetraäthyltetrasulfon bei der Methylierung *Sulfonal*, $(CH_3)_2C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1120—27. 23/4. [10/4.] Chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

Arthur Rosenheim und **Robert Cohn**, *Über Metalldoppelrhodanide*. Die schwachen SS. sind zur B. komplexer Salze besonders geneigt; die Unters. des Dissociationsvermögens ihrer Metalldoppelsalze bietet deshalb ein geeignetes Mittel, die Entstehungsbedingungen komplexer Ionen zu erforschen. Von diesem Gesichtspunkt aus wurde von den Vff. eine Reihe von Metalldoppelrhodaniden dargestellt. — Das

Quecksilberrhodanid, $Hg(S\cdot CN)_2$, bildet 3 Typen von Doppelverbb.: $Ac\cdot Hg\cdot SCN$, $R^I\cdot Hg(S\cdot CN)_3$ u. $R^I_2\cdot Hg(S\cdot CN)_4$. Zu ersteren gehört das *Quecksilberbromrhodanid*, $Br\cdot Hg\cdot SCN$; Nadeln; in W. fast unl.; in h. A. unzers. l.; enthält wahrscheinlich das komplexe Kation $Hg(SCN)^+$. — Die Doppelrhodanide, $R^IHg(SCN)_3$, sind in W. wl., die Salze $R^{II}Hg(SCN)_4$, dagegen sll.; beide Klassen von Verbb. krystallisieren gut; sie sind als Abkömmlinge der komplexen Anionen, $Hg(SCN)_3$, bezw. $Hg(SCN)_4$, aufzufassen; analysiert wurden die Salze $Ba[Hg(SCN)_3]_2$, bezw. $Ba[Hg(SCN)_3]_2 + 2H_2O$, und $BaHg(SCN)_4$. — Analog wie das Hg-Rhodanid verhält sich auch das *Bleirhodanid*. — Durch Einw. l. Rhodanide auf Kobaltorhodanid bilden sich tiefblaue, ll. Krystalle von *Kobaltodoppelrhodaniden*, $R^I_2CO(SCN)_4$; z. B. $K_2Co(SCN)_4 + 4H_2O$, $Na_2CO(SCN)_4 + 8H_2O$, $(NH_4)_2Co(SCN)_4 + 4H_2O$ und $BaCo(SCN)_4 + 8H_2O$. Diese Salze sind in A. und in wenig W. mit tiefblauer Farbe l.; jedoch schon beim geringsten Verdünnen färben sich die wss. Lsgg. hellrosa. — Von den analogen *Nickeldoppelrhodaniden* wurden die Salze $2Na\cdot SCN$, $Ni(SCN)_2 + 8H_2O$ u. $4K\cdot SCN$, $Ni(SCN)_2 + 4H_2O$ analysiert, grüne Krystalle, in W. ll., in A. wl. — Wie Überführungsbestimmungen nach Nernst (Z. f. Elektrochemie **3**. 308; C. **97**. I. 449) ergaben, sind in verd. alkoh. Lsg. die obigen Co-Salze als Verbb. des komplexen Anions $Co(S.CN)_4$ anzusehen, welches jedoch nur in ganz konzz. wss. Lsgg. beständig ist u. sehr leicht hydrolytisch gespalten wird; die Nickeldoppelrhodanide sind dagegen als Doppelsalze aufzufassen, da bei der Elektrolyse derselben des Ni an die Kathode wandert. — Frisch gefälltes $Al(OH)_3$ läßt sich durch Rhodanwasserstoff und l. Rhodanide in ll. *Aluminiumdoppelrhodanide*, z. B. $K_3Al(SCN)_6 + 4H_2O$, überführen, welche Derivate einer komplexen Aluminiumrhodanwasserstoffsäure sind und den von Rösler (Liebig's Ann. **141**. 185) entdeckten *Chromdoppelrhodaniden* entsprechen. Die letzteren werden auch direkt durch Einw. von Rhodanwasserstoff und Rhodaniden auf $Cr(OH)_3$ gewonnen; das K-Salz besitzt die Zus. $K_3Cr(SCN)_6 + 4H_2O$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1111—14. 23/4. [9/4.] Wissensch.-chem. Lab. Berlin N.)

Stelzner.

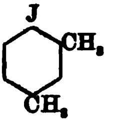
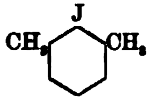
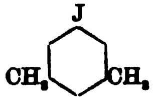
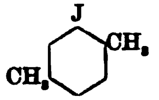
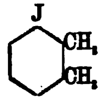
Berthelot, *Über das Trimethylen*. (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 27—42. Mai. — C. **99**. II. 801.)

Hesse.

August Klages und **C. Liecke**, *Über eine Gesetzmäfsigkeit bei der Abspaltung von Halogenen aus dem Benzolkern*. Die Abspaltung von Halogen aus dem *Benzolkern*, d. h. der Ersatz durch Wasserstoff, wird durch Alkyle in o- u. p-Stellung erleichtert, zwei Substituenten in diortho- oder orthopara-Stellung wirken in verstärktem Mafse. Im Gegensatz dazu ist Alkyl in meta- oder dimeta-Stellung ohne Einflufs. Die Rkk. sind hauptsächlich an Methylderivaten studiert; sie wurden ausgeführt durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom Kp. 127° unter Zusatz von rotem Phosphor, ohne den sie sehr unvollständig verlaufen, wie Verss. mit Jod-m-xylol und Jodmesitylen zeigten. Umgekehrt werden KW-stoffe, wenn man sie mit Jod und einem HJ-beseitigenden Mittel erhitzt (HgO, HJO_3, H_2SO_4, $FeCl_3$), jodiert. Auch hier zeigte sich der Einflufs der Alkyle, indem beim Erhitzen mit Jod und Jodsäure in Eg. das *Mesitylen* in 15 Minuten glatt *Jodmesitylen* lieferte, während bei *m-Xylol* die Einw. gering war, und bei *Benzol* überhaupt kein Jodbenzol nachgewiesen werden konnte.

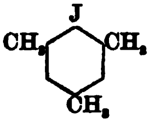
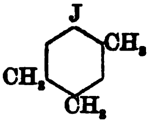
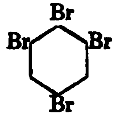
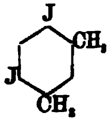
Alle Rkk. wurden mit 5 g KW-stoff, 10 g Jodwasserstoffsäure und 1 g rotem P vorgenommen; entweder wurde unter Rückflufs gekocht oder die Ingredienzien im Einschlufsrohr im Dampf passender Lösungsmittel gewöhnlich 5 Stdn. erhitzt. Die Reaktionsprodd. werden mit Wasserdampf destilliert oder direkt abgehoben, schliefslich über Natrium destilliert. Der durch die Temperatur bewirkte Unterschied ist sehr erheblich; *Jodbenzol* blieb im Xylol- und Anilindampf unverändert, während es im Naphtalindampf in 5 Stdn. in Bzl. überging.

Die Abspaltbarkeit der Halogene nimmt mit steigendem Atomgewicht vom Fluor zum Jod zu. Man kann bei geeigneten Temperaturen aus gemischten Halogenderivaten die mit höherem Atomgewicht zuerst herausnehmen. Die Temperaturen für die Abspaltung von F und Cl liegen sehr hoch. Verss. mit den drei *Jodtoluolen* zeigten, daſs Methyl in o- und p-Stellung die Abspaltung gleichmäſsig begünstigt im Gegensatz zur m-Stellung; derselbe Unterschied fand sich bei *4-Jod-m-xylol* und *1,3,5-Jodxylol*. — *α-Jodnaphtalin* wird den o-Verbb. analog leicht gespalten, *β*-Jodnaphtalin erheblich schwieriger; ebenso die Bromverbb. Bei polyalkylierten Jodverbb. steigert sich die Wirkung, wenn die Alkyle in o,o- oder o,p-Stellung sind; so werden von den *Jod-m-xylolen* die Verbb. I. und II. schon beim Kochen zers., die Verb. III. zerlegt sich viel schwerer, die Derivate des *p-* und *o-Xylols* (IV. und V.) nur spurweise. *Jodmesitylen* (VI.) wird viel leichter reduziert wie *Jodpseudocumol* (VII.). Analog verhalten sich die Chlor- und Bromverbb.

I.  II.  III.  IV.  V. 

Halogene beeinflussen sich gegenseitig nicht, *Brombenzol*, *p-Dibrombenzol*, *s-Tribrombenzol*, *1,3,4,5-Tetrabrombenzol* und *Hexabrombenzol* werden bei 300° gleichmäſsig in Bzl. verwandelt. — Die Hydroxylgruppe erleichtert in o- u. p-Stellung die Abspaltung noch mehr als die Methyle, in m-Stellung ist der Einfluſs geringer. Die Carboxylgruppe ist indifferent.

Halogenderivate des Benzols. *Chlorbenzol* wird bei 302° noch nicht gespalten, *Brombenzol* erst über 218°, *Jodbenzol* über 182°. — *o-Dijodbenzol*, $C_6H_4J_2$. Darst. aus o-Jodanilin; Ausbeute mäſsig (o-Jodanilin giebt beim Kochen mit Jodwasserstoff leicht Anilin, p-Jodanilin ist beständiger). F. 27°. Wird bei 218° gespalten. *p-Dijodbenzol* ebenso. Die *Brombenzole* zers. sich alle erst bei 302°; das *Tetrabrombenzol* (VIII.) aus Tribrombenzol nach Sandmeyer lieſs kein verschiedenes Verhalten der Bromatome erkennen. — *o-Chlorjodbenzol*, C_6H_4ClJ. Direkt aus o-Chloranilin. Farbloses Öl. Kp_{760}. 234—235°; Kp_{16}. 109—110°. Liefert in 5 Stdn. bei 218° 90% Chlorbenzol. — *p-Chlorjodbenzol*, C_6H_4ClJ. Darst. Aus p-Chloranilin. F. 56°. Wird bei 218° zu Chlorbenzol gespalten. — *m-Chlorjodbenzol*, C_6H_4ClJ. Darst. aus m-Chlor- oder m-Jodanilin. Kp. 230°. Wird bei 218° gespalten. — *m-Bromjodbenzol*, C_6H_4BrJ. Darst. aus m-Bromanilin. Kp_{18}. 120°. Spaltet sich erst bei 250° zu Brombenzol. — *o-Chlorbrombenzol*, C_6H_4ClBr. Darst. aus o-Bromanilin. Fast farbloses Öl. Kp. 195°. Liefert erst bei 302° Chlorbenzol. *s-Tribromjodbenzol* (IX.). Liefert erst bei 250° Tribrombenzol.

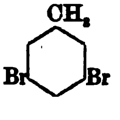
VI.  VII.  VIII.  IX. 

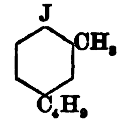
Halogenderivate des Toluols. Darst aus den *Toluidinen* nach Sandmeyer. Die Spaltung erfolgt durchweg leichter als bei den Halogenbenzolen, besonders leicht bei den o- und p-Verbb.

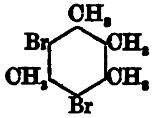
Halogenderivate des Naphtalins. *α-Jodnaphtalin* geht beim Kochen mit Jodwasserstoff in Naphtalin über. — *β-Jodnaphtalin* wird erst bei 140° reduziert zu *Tetrahydronaphtalin*, $C_{10}H_{12}$, einer Temperatur, bei der Naphtalin noch nicht ange-

griffen wird. — *α-Bromnaphtalin*, $C_{10}H_7Br$, wird bei 140° reduziert; *β-Bromnaphtalin* erst bei 182°. Bei dieser Temperatur bleibt *α-Chlornaphtalin* noch unangegriffen.

Halogenderivate methylierter Benzole. *1,2-Dimethyl-3-jodbenzol*, C_8H_9J = V. Darst. Aus (v) o-Xylidin. Farblose Fl. Kp_{15}. 125—126°. Wird erst bei 140° reduziert. *1,3-Dimethyl-4-jodbenzol* = I. wird schon beim Kochen stark reduziert. — *1,3-Dimethyl-2-jodbenzol*, C_8H_9J = II. Darstellung aus (v) m-Xylidin. Farbloses Öl. Kp. 228—230°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure glatt gespalten. — *1,3-Dimethyl-5-jodbenzol* = III. Darstellung aus s-Xylidin. Farbloses Öl. Kp. 228°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Verändert sich beim Kochen mit HJ nicht; glatte Spaltung tritt erst bei 182° ein. — *1,3-Dimethyl-4,6-dijodbenzol* = IX., liefert bei 140° glatt m-Xylol. — *1,4-Dimethyl-2-jodbenzol*, C_8H_9J = IV. Darstellung aus p-Xylidin. Öl. Kp. 229°. Mit Wasserdampf flüchtig. Bleibt beim Kochen mit HJ unverändert, wird aber bei 140° gespalten. — *Jodmesitylen* = VI. Darst. aus Mesitylen mit J und HJO_3 oder aus Mesidin. Wird beim Kochen reduziert. Bei derselben Behandlung bleibt *Jodpseudocumol* (VII.) unverändert und wird erst bei 140° gespalten. — *4-Jod-m-butyltoluol*, $C_{11}H_{15}J$ = XI., wird schon beim Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor reduziert. — *s-Dibromtoluol*, $C_7H_6Br_2$ = X. Darst. p-Toluidin wird in salzsaurer Lsg. durch Brom in Bromkalium bromiert und aus dem Dibromtoluidin (F. 73°) die Aminogruppe eliminiert. Liefert bei 250° m-Bromtoluol. — *as-Brom-m-Xylol*. Darst. Aus 1,3,4-Xylidin. Wird erst bei 218° zu m-Xylol gespalten. Die Reduktion von *Brommesitylen* und *Dibrommesitylen* findet schon bei 182° statt; ebenso die von *Dibromdurol* und *Dibromisodurol* (XII.), letzteres liefert bei 250°

X. 

XI. 

XII. 

unter gleichzeitiger Abspaltung einer Methylgruppe *Mesitylen*. Allgemein hat sich gezeigt, dafs von drei benachbarten *Alkylen* am Kern das mittelste leichter abspaltbar ist als die äufseren. — *Chlormesitylen* liefert bei 218° Mesitylen. *Fluorpseudocumol* und *Fluorxylol* bleiben noch bei 302° unverändert. — *Thiophen* und *Dibromthiophen* werden durch HJ vollkommen zers.

Halogenierte Phenole und Phenoläther. Die Zers. lieferte in allen Fällen Phenol, und zwar in 5 Stunden: o-Jodphenol bei 127° 90%, o-Bromphenol bei 127° 50%, p-Bromphenol bei 127° 50%, m-Bromphenol bei 140° 50%, o-Chlorphenol bei 140° 50%, p-Chlorphenol bei 140° 80%, m-Chlorphenol bei 182° 80%, o-Jodphenetol, p-Jodphenetol, o-Brom- u. p-Bromphenetol bei 111° je 90%, o-Chlorphenetol bei 182° 85%, Phenetol bei 182° 85%, p-Fluorphenetol wurde nicht verändert, Tribromphenol bei 182° 80%. Jod- und Bromphenetol werden leichter verseift als *Phenetol* selber. (J. pr. Chem. [2] **61**. 307—29. 5/4. Heidelberg. Univ.-Lab.)

RASSOW.

F. B. Dains, *Über die Einwirkung gewisser saurer Reagenzien auf substituierte Harnstoffe.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Äthylisodiphenylharnstoff (I) erhielt Vf. Benzoyldiphenylharnstoff (II) (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 182; C. **99**. I. 828).

$$\text{I.}\ C_6H_5NH{-}C{<}^{NC_6H_5}_{OC_2H_5}. \qquad \text{II.}\ C_6H_5NH{-}CO{-}N(COC_6H_5)C_6H_5.$$

Ein solcher Ersatz des Anilidowasserstoffs eines substituierten Harnstoffs durch Säurereste läfst sich bislang nur durch solche und ähnliche Umwege erreichen; aus den entsprechenden Harnstoffen direkt solche Verbb. zu erhalten, ist dem Vf. nicht

geglückt. Durch Erhitzen von Sulfocarbanilid mit Essigsäure, Buttersäure, Benzoësäure, Salicylsäure entstanden neben *Phenylsenföl* in erster Linie stets das entsprechende *Säureanilid* u. *Diphenylharnstoff*. Die Rkk. entsprechen den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad {}^{RNH}_{RNH}\!\!>\!CS + RCOOH = RNCS + RNH_2\cdot RCOOH.$$

$$\text{II.}\quad RCOOH + RNH_2 = RNHCOR + H_2O.$$

$$\text{III.}\quad RNCS + RCOOH = RNHCOR + COS(COS + H_2O = CO_2 + H_2S).$$

Für die B. des Diphenylharnstoffs nimmt Vf. Dissociation des Thioharnstoffs in Carbodiimid und H_2S an und stellt deshalb die Gleichung auf:

$$\text{IV.}\quad (RN)_2C + 2RCOOH = (RNH_2)_2CO + (RCO_2)O.$$

Die Rk. zwischen *zweibasischen* SS., wie *Oxalsäure*, *Bernsteinsäure*, *Phtalsäure* und *Sulfocarbanilid* verläuft nach V und VI im wesentlichen:

$$\text{V.}\quad {}^{RNH}_{RNH}\!\!>\!CS + \begin{matrix}CH_2COOH\\ |\\ CH_2COOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2CONRH\\ |\\ CH_2CONRH\end{matrix} + H_2O + CO_2 + H_2S.$$

$$\text{VI.}\quad {}^{RNH}_{RNH}\!\!>\!CS + 2\begin{matrix}CH_2COOH\\ |\\ CH_2COOH\end{matrix} = 2\begin{matrix}CH_2CO\\ |\\ CH_2CO\end{matrix}\!\!>\!NR + 2H_2O + H_2O.$$

Daneben tritt mehr oder weniger Senföl auf. Mit *Di-p-tolylsulfoharnstoff* treten analoge Rkk. ein.

Aus den Reaktionsprodd. zwischen *Säurechloriden* (Acetylchlorid, Butyrylchlorid, Benzoylchlorid) u. *Harnstoffen* isolierte Vf. das entsprechende Anilid u. ein *Amidinderivat*, und erklärt die B. des letzteren durch Gleichung VII, welche durch das vorübergehende Auftreten eines Geruches nach Phenylisocyanat begründet wird.

$$\text{VII.}\quad (RNH)_2CO + RCOCl = RNHCOR + RNCO + HCl = RNH\cdot\underset{RN\!=}{C}R\cdot HCl + CO_2.$$

Acetdiphenylamidin, $C_{14}H_{14}N_2$, F. 131—132°, wird durch Umkrystallisieren aus A. oder Bzl. rein erhalten. Pikrat, F. 165°. Platinsalz, $C_{28}H_{30}N_4PtCl_6$, F. 210°. — *α-Diphenylbutanamidin*, $C_{16}H_{18}N_2$, Nadeln, F. 105°, l. in A. Platinsalz, $C_{32}H_{38}N_4PtCl_6$. — *Diphenylbenzenylamidin*, F. 145°; Platinsalz, $C_{38}H_{34}N_4PtCl_6$, F. 216°, also identisch mit der von KUHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1476) beschriebenen Base.

Säurechloride und Alkylthioharnstoffe. In Pyridinlösung entsteht Acylthiocarbanilid, beim Zusammenschmelzen im wesentlichen Senföl u. Acylanilid neben geringen Mengen eine Amidinbase. (Ausgeführt mit Sulfocarbanilid, Di-m-xylylthioharnstoff, Acetylchlorid, Butyrylchlorid u. Benzoylchlorid.) Allylphenylthioharnstoff u. Acetylchlorid gaben *N-Phenylpropylen-pseudothioharnstoff*, F. 115°; Pikrat, F. 153°. Platinsalz $(C_{10}H_{12}N_2S)_2H_2PtCl_6$.

Saure Reagenzien auf Isoharnstoffäther. *Amyldi-o-tolylisoharnstoff* und Essigsäureanhydrid gaben Amylacetat, o-Acettoluid und eine Spur o-Ditolylharnstoff. *Äthylisocarbanilid* und Essigsäureanhydrid geben bei 160° Essigäther und Acetanilid. *Äthylisodiphenylthioharnstoff* und Essigsäureanhydrid liefern neben Acetanilid ein Öl, das durch alkoh. Kali in Merkaptan und Diphenylharnstoff gespalten wird.

Acetylchlorid und Äthylisothiodiphenylharnstoff. Die Rk. entspricht Gleichung VIII:

$$\text{VIII.}\quad {}^{RNH}_{RN}\!\!>\!C{-}SC_2H_5 + RCOCl = {}^{RN(COR)}_{RN}\!\!>\!C{-}SC_2H_5 + {}^{RNH}_{RN}\!\!>\!C\cdot SH\cdot HCl,$$

und liefert dementsprechend Monoacetyläthylisodiphenylthioharnstoff, ein Öl, das durch alkoholisches Kali in Natriumacetat Merkaptan und Carbanilid gespalten wird.

Benzoylchlorid reagierte analog, ein ähnliches Öl bildend. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22.** 181—98. April. [14/3.] Chicago.) RUFF.

M. Busch und **E. Lingenbrink**, *Über Hydrazone der Dithiokohlensäureester.* Den *Estern der Dithiocarbazinsäuren* ist wegen ihrer sauren Natur und ihrer Reaktionsfähigkeit gegen Halogenalkyl die Konstitution RNH·N : C(SAlph)SH beizulegen (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 2620; C. **99.** II. 914; J. pr. Chem. [2] **60.** 25; C. **99.** II. 375); allerdings ließ sich bei der Spaltung mit SS. das betreffende Hydrazin nicht gewinnen. Ersetzt man aber —SH durch —SAlph, so bekommt man Verbb., die sicher *Hydrazone* sind, da sie durch SS. in Hydrazin und *Dithiokohlensäureester* zerfallen (letztere zers. sich weiter in CO_2 und Merkaptan): $RNH\cdot N : C(SAlph)_2 + H_2O = RNH\cdot NH_2 + CO(SAlph)_2$. Diese Hydrazone haben basische Eigenschaften, niederen F. und geringes Krystallisationsvermögen. Sie entstehen auch direkt aus dithiocarbazinsauren Salzen beim Kochen mit A. und 2 Mol. Jodalkyl; durch Äthylenbromid erhält man dabei *Hydrazone des Äthylenesters der Dithiokohlensäure*, $RNH\cdot N : C\langle\begin{smallmatrix}S-CH_2\\ |\\ S-CH_2\end{smallmatrix}$ (J. pr. Chem. [2] **60.** 26; C. **99.** II. 375 für Diazthine gehalten). Diese werden durch SS. gespalten in Hydrazon u. *Ketomethenäthendisulfid*, $CO\langle\begin{smallmatrix}S-CH_2\\ |\\ S-CH_2\end{smallmatrix}$. In den Hydrazonen läßt sich das Imidwasserstoffatom durch NO u. Acidyle ersetzen.

Die *Phenylhydrazone* des *Dithiokohlensäuredimethyl-*, *-dibenzyl-*, *-diäthyl-*, *-methylbenzyl-* und *-methyläthylesters* sind dicke Öle. — *Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethyl-o-nitrobenzylesters*, $C_{15}H_{15}O_2N_3S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N : C(SCH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. B. Aus Phenyldithiocarbazinsäuremethylester, Ätzkali u. o-Nitrobenzylchlorid in A. bei gelindem Erwärmen. Das durch W. fallende Öl erstarrt beim Stehen mit A. Große, glänzende, orangefarbene Nadeln aus Ä.-PAe. beim Verdunsten des Ä., F. 60—61°. In Bzl. und Ä. ll., in A. zl., in PAe. wl. Eine stereoisomere Form liegt vielleicht in dem Öl vor, das man aus Phenyldithiocarbazinsäurenitrobenzylester durch CH_3J gewinnt. — *Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethyläthylenesters*, $C_{18}H_{22}N_4S_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N : C(SCH_3)\cdot S\cdot CH_2—CH_2\cdot S\cdot(CH_3S)C : N\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Durch Äthylenbromid in alkal.-alkoh. Lsg. in der Kälte. Glänzende, spröde, wasserhelle Nadeln aus A., F. 113—114°. In Bzl. und Chlf. ll., in Ä. und sd. Eg. zl., in PAe. wl. Konz. Salzsäure nimmt es unter Salzbildung auf; durch W. erfolgt Hydrolyse des Salzes; h. verd. Schwefelsäure spaltet unter Entw. von Merkaptangeruch.

Die *p-Tolylverbindungen* sind meist ölig; besser krystallisieren die *p-Bromphenylhydrazone. Bromphenyldithiocarbazinsäuremethylester*, $C_8H_9N_2BrS_2 = BrC_6H_4\cdot NH\cdot N : C(SCH_3)\cdot SH$. B. Aus p-bromphenyldithiocarbazinsaurem Kalium (weiße Nadeln, in A. zwl.) u. CH_3J. Weiße, flache Nädelchen, F. 158—159°. Rötet sich am Licht. Giebt mit Alkali und Jodmethyl das *p-Bromphenylhydrazon des Dithiokohlensäuredimethylesters*, $C_9H_{11}N_2BrS_2 = Br^1C_6H_4\cdot N^4H\cdot N : C(SCH_3)_2$. Zu Haufwerken vereinigte, derbe, bräunliche Krystalle aus Ä.-PAe., F. 48—49°. In Ä., Bzl., Chlf. sll., in A. ll. Beim Kochen mit A. tritt Zers. ein. — *Bromphenylhydrazon des Dithiokohlensäureäthylenesters*, $C_9H_9N_2BrS_2 = BrC_6H_4\cdot NH\cdot N : C\langle\begin{smallmatrix}S-CH_2\\ |\\ S-CH_2\end{smallmatrix}$. B. Aus p-bromphenyldithiocarbazinsaurem Kalium und Äthylenbromid in A. Weiße Nädelchen aus A., F. 141°. In Ä., Bzl., Chlf. ll., in A. wl., in PAe. swl. Zweistündiges Kochen mit verd. Schwefelsäure spaltet zu p-Bromphenylhydrazin u. Ketomethenäthendisulfid.

Die Acylderivate sind leicht zu gewinnen und krystallisieren gut. *Benzoylphenyldithiocarbazinsäuremethylester*, $C_{15}H_{14}ON_2S_2 = C_6H_5N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N : (SCH_3)\cdot SH$. B. Aus Phenyldithiocarbazinsäuremethylester nach SCHOTTEN-BAUMANN. Glän-

zende, weifse Blättchen aus A., F. 200°. In Ä. u. Bzl. fast unl., wl. in A., leichter l. in Chlf. und h. Eg. Hat saure Eigenschaften. Liefert bei der Methylierung in alkal.-alkoh. Lsg. das *Benzoylphenylhydrazon des Dithiokohlensäuredimethylesters*, $C_{16}H_{16}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : C(SCH_3)_2$. Zu Büscheln vereinigte, wasserhelle, vierseitige Nadeln aus verd. A., F. 110—111°. In Chlf. sll., in A., Ä., Bzl. zl., wl. in PAe. Alkoh. Salzsäure spaltet beim Kochen unter B. von Merkaptan und α-Benzoylphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$. — Der Benzoylphenyldithiocarbazinsäureäthylester (wohl ausgebildete, farblose Nadeln, F. 165°) u. der Benzylester (weifse Nadeln, F. 179°) liefern beim Methylieren ölige Hydrazone. — *Acetylphenyldithiocarbazinsäurebenzylester*, $C_{16}H_{16}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot SH$. B. Aus Phenyldithiocarbazinsäurebenzylester beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Gelbliche, feine Nadeln aus verd. A., F. 154°. Bei der Methylierung entsteht ein braunes, zähflüssiges Öl, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CH_3$, das durch alkoh. Salzsäure unter B. von *α-Acetylphenylhydrazin* gespalten wird.

Das *Phenylhydrazon des Dithiokohlensäureäthylenesters*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C{<}{\begin{smallmatrix} S-CH_2 \\ S-CH_2 \end{smallmatrix}}$, wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure gespalten, die saure Fl. giebt an Ä. ein bald erstarrendes Öl ab: *Ketomethenäthendisulfid*, $C_3H_4OS_2 = CO{<}{\begin{smallmatrix} S-CH_2 \\ S-CH_2 \end{smallmatrix}}$. Farblose, derbe, spiefsige Tafeln aus Ä.-PAe., F. 39° (HUSEMANN, LIEBIG's Ann. **126**. 269. fand 31°). (J. pr. Chem. [2] **61**. 336—44. 5/4. Erlangen. Univ.-Lab.) RASSOW.

C. Harries und **E. Klamt**, *Über die Einwirkung von Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin*. Die *Rhodanessigsäure*, $CNS \cdot CH_2 \cdot COOH$, deren Unters. FREBICHS und BECKURTS neuerdings (Arch. d. Pharm. **238**. 9; C. **1900**. I. 589) aufgenommen haben, liefert nach CLAËSSON (Ber. Dtsch chem. Ges. **14**. 731) mit Anilin in äth. Lsg. die Verb. $C_6H_5 \cdot N : C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$. Wie KLAMT in seiner Dissertation (Berlin 1895) bereits mitgeteilt hat, vereinigt sich die Rhodanessigsäure analog mit Hydrazinen in Ä. zu *Aryliminocarbaminothioglykolsäuren*, $R \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$, welche beim Überschmelzen durch Abgabe von W. in cyklische Verbb. übergehen; letztere stellt man jedoch bequemer durch Kochen von Arylhydrazinen mit Rhodanessigester dar. Dem aus Phenylhydrazin auf diesem Wege erhaltenen Körper ist die Formel I zu geben, welche voraussetzt, dafs sich die Rhodanessigsäure symmetrisch an das Phenylhydrazin angelagert hat, und die Anhydrisierung dann mit der β-Iminogruppe erfolgt ist. Die Begründung der Formel liegt im wesentlichen darin, dafs die Substanz eine diazotierbare Aminogruppe enthält, und dafs aus der Methylanilidocarbaminthioglykolsäure ein cyklisches Anhydroprod. nicht erhalten werden konnte. Dem neuen schwefelhaltigen Ring ist der Name *Pyrithiazinon* beigelegt worden, um die genetischen Beziehungen desselben zum Pyridazinon (II.) anzudeuten. — *Aniliminocarbaminthioglykolsäure*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$, aus Rhodanessigsäure und Phenylhydrazin in Ä.; Blättchen aus A.; F. 149°; l. in 100 Tln. sd. W., bezw. in 5 Vol. sd. A.; unl. in Ä., Bzl., Lg.; fällt in alkal. Lsg. beim Kochen Metallsalze als Sulfide; ist in k. konz. H_2SO_4, HNO_3 u. Eg. ll., wird aus ersterer Lsg. durch W. unverändert gefällt und auch beim Kochen mit verd. Schwefelsäure kaum zers.; beim Erwärmen mit konz. KOH tritt dagegen Abspaltung von Phenylhydrazin ein; die Alkalisalze sind ll., die weifsen Flocken des Ag-Salzes sind weniger l. — *Methylanilimidocarbaminthioglykolsäure*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$, aus as. Methylphenylhydrazin und Rhodanessigsäure; F. 146°; l. in 2—3 Vol. sd. A. oder W.; unl. in Ä., Bzl., Lg. — *Phenylaminopyrithiazinon* (I.) bildet sich bei etwa einstündigem Erhitzen der Aniliminocarbaminthioglykolsäure auf ca. 155°; zur Darstellung der Verbindung kocht man 37 g Phenylhydrazin mit 50 g *Rhodanessigester* (Kp_{10}. 115—125°) und dem halben Volum der gesamten

Flüssigkeitsmenge absoluten A. 6—7 Stunden; Säulen aus siedendem A.; F. 176°; lösl. in 18 Volumen siedendem A., bezw. 230—240 Volumen sd. W.; unl. in Ä., Bzl., Lg.; in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. — Chlorhydrat, $C_9H_9ON_3S \cdot HCl$. Konzentrisch gruppierte Nadeln aus Salzsäure; F. 190°; l. in 10 Tln. h. W., leichter in A. — Rauchende Salzsäure zers. das Phenylaminopyrithiazinon selbst bei 180—200° nur unvollkommen, dagegen spaltet alkoh. Salzsäure aus der Verb. leicht Phenylhydrazinchlorhydrat ab. Brom in Eg. fällt einen schönen, aber unbeständigen Farbstoff — 20%ige KOH l. das Phenylaminopyrithiazinon beim Erwärmen leicht unter Rotfärbung; beim Erkalten der Fl. krystallisiert das K-Salz in violetten perlmutterglänzenden Prismen; h. konz. KOH wirkt zers.; die sd. alkal. Lsg. fällt Metallsalze als Sulfide. — Fügt man zur Lsg. von 2 g Phenylaminopyrithiazinon in 50 ccm 5%ig. Salzsäure unter guter Kühlung 0,66 g in W. gel. $NaNO_2$, so fällt das *Phenyldiazopyrithiazinon* (III.) als weifse

$$\text{I.}\quad CO{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)-N}{CH_2\text{———}S}}{>}C\cdot NH_2 \qquad \text{II.}\quad CO{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\text{——}N}{CH_2-CH_2}}{>}CO \qquad \text{III.}\quad CO{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)-N}{CH_2\text{———}S}}{>}C\cdot N:N\cdot OH$$

krystallin. M. aus, die sich an der Luft violett färbt, sich bei 75° schwärzt u. gegen 130° zers.; mit violetter Farbe in k. A. ll.; unl. in Ä.; der Ersatz der Diazogruppe durch H gelang nicht. — Mit Hydrazinhydrat vereinigt sich die Rhodanessigsäure in Ä. zur *Diamidocarbimidothioglykolsäure*, $NH_2 \cdot N : C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$; Nadeln; F. 92°; sll. in W., unl. in A., Ä., wird von verd. Schwefelsäure in die Komponenten gespalten; liefert bei längerem Kochen mit W. Säulen vom F. 277°, die wahrscheinlich das *Aminopyrithiazinon*, $CO{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH-N}{CH_2-S}}{>}C\cdot NH_2$, sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1152—60. 23/4. [11/4.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

W. Marckwald, *Über die Farbe der Pikrinsäure u. ihrer Lösungen.* Die gelbe Pikrinsäure läfst sich durch Umkrystallisieren aus konz. Salzsäure nahezu farblos erhalten; das so erhaltene Prod. färbt sich jedoch in Berührung mit W. sofort wieder gelb, ebenso erscheint die nur schwach gelbe Mutterlauge nach dem Zusatz von W. intensiv gelb. Auch beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum verblafst die Färbung der Pikrinsäure mehr und mehr, ohne indessen völlig zu verschwinden. — Alle diese Erscheinungen lassen sich mit Hilfe der Theorie der elektrolytischen Dissociation gut erklären, wenn man annimmt, dafs die Pikrinsäure an sich farblos oder nahezu farblos ist, während ihre Ionen, $C_6H_2(NO_2)_3O$, gelb gefärbt sind. — Für Vorlesungszwecke kann man dies wie folgt demonstrieren: Die gelbe Pikrinsäure giebt mit nicht dissociierenden Lösungsmitteln, z. B. Lg., eine farblose Lsg.; schüttelt man diese mit W. durch, so färbt sich letzteres intensiv gelb. — Aus Lg. krystallisiert eine nahezu farblose Pikrinsäure aus, die jedoch in feuchtem oder geschm. Zustand intensiv gelb erscheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1128. 23/4. [26/3.*] II. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Hans Rupe, *Über Cineolsäure.* Erhitzt man die *Cineolsäure* (I.), welche aus dem Cineol (II.) durch Oxydation mit $KMnO_4$ gewonnen wird (WALLACH, LIEBIG's

$$\text{I.}\quad (HOOC)(CH_3)C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{——}CH_2}{O-(CH_3)_2C}}{>}CH\cdot COOH. \qquad \text{II.}\quad H_3C\cdot C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2\text{——}CH_2 \diagdown}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-O-C(CH_3)_2-}{\diagdown CH_2\text{——}CH_2 \diagup}}}CH.$$

Ann. **291**. 350; C. **96**. I. 1244) mit W. auf 160°, so liefert sie ein Gemenge von SS., welches durch Ä. in einen in Ä. ll. und einen in Ä. wl. Anteil geschieden werden kann. Der in Ä. ll. Anteil besteht im wesentlichen aus zwei isomeren SS. der Formel $C_9H_{16}O_3$. Die eine dieser SS. ist die schön krystallisierende *Cinensäure* (III.), welche

gegen $KMnO_4$ beständig ist und mit Brom, Phenylhydrazin, Semicarbazid etc. nicht reagiert; die andere, ebenfalls einbasische S. giebt keine Ketonrkk., entfärbt aber $KMnO_4$ sofort und addiert 1 Mol.-Gew. Brom; sie ist als eine β-Oxysäure, u. zwar als *Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6* (IV.) anzusehen; beim Destillieren unter gewöhn-

III.

$$CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2\text{—}CH_2\\ O\text{—}(CH_3)_2C\end{matrix}>CH\cdot COOH.$$

IV.

$$CH_3\cdot CH\diagup\begin{matrix}CH\text{——}CH_2\\ HO\cdot(CH_3)_2C\end{matrix}>CH\cdot COOH.$$

lichem Druck wandelt sie sich unter Verlust von W. in die zweifach ungesättigte *Methoäthen-5-hexen-2-säure-6*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C(COOH):C(CH_3)_2$, um. Durch Erhitzen mit W. auf 160° geht die Cinensäure partiell in die β-Oxysäure über; in ihrem Verh. gleicht sie mehr dem Cineol als der Cineolsäure; von HBr in Eg. wird sie langsam schon in der Kälte in ein bei 97—98° schm. Prod. übergeführt, während sie durch Kochen mit alkoh. Salzsäure zu einer chlorierten aliphatischen S., $CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(COOH)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$, aufgespalten wird.

Erhitzt man *Cineolsäure* einige Stunden mit 10%ig. Schwefelsäure auf 160—165°, so liefert sie vorwiegend eine fl. Verb. vom Kp_9. 123—125°, welche gegen $KMnO_4$ u. Brom beständig u. möglicherweise mit einer Substanz identisch ist, welche Wallach und Gildemeister bei der trockenen Dest. von Cineolsäure in kleiner Menge gewonnen haben. — Kocht man Cineolsäure in alkoh. Lsg. unter Durchleiten von HCl-Gas, sättigt dann die mit Eis gekühlte Lsg. mit Chlorwasserstoff und läfst die Fl. über Nacht stehen, so erhält man die *Cineoläthylestersäure*, $C_{10}H_{14}O(COOH)\cdot(COOC_2H_5)$; flache, glänzende Nadeln aus verd. A.; verfilzte Nädelchen aus PAe.; F. 99—100°. — Nebenprod. ist der *Cineolsäurediäthylester*, $C_{10}H_{14}O(COOC_2H_5)_2$; Öl; Kp_{18}. 153°. — Zur Darst. der *Cinensäure* erhitzt man je 20 g Cineolsäure mit 200 g W. 3 Stdn. im Pfungst'schen Autoklaven auf 160—165°; die neben Cinensäure u. anderen Prodd. entstandene Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6 wird als wl. Mg-Salz ausgefällt; weniger bequem lassen sich die beiden SS. auch durch fraktionierte Dest. im luftverdd. Raum trennen. — Die Ausbeute an Cinensäure beträgt 30—35% vom Gewicht der Cineolsäure; glasklare, flächenreiche Krystalle aus PAe. vom Kp 70—90°; F. 83—84°; Kp_{14}. 127,5—129,5°; Kp_{760}. 245—247°; wl. in k. W., sonst ll.; die elektrische Leitfähigkeit der Cinensäure und auch der Cineolsäure wurde von Labhardt bestimmt. — *Cinensäuresalze und -ester*: Ag-Salz, $C_9H_{15}O_3Ag$. Nadeln; ll. in W.; sehr lichtempfindlich. — Ca-Salz, $(C_9H_{15}O_3)_2Ca + 2H_2O$. Mikrokrystallinisch; in W. wl.; wird bei 150° wasserfrei. — Methylester, aus dem Ag-Salz und Jodmethyl; schwach campherartig riechende Fl.; Kp_{14}. 86—89°. — Äthylester, aus der S. und alkoh. Salzsäure. Kp_{17}. 111—113°. — Läfst man bei letzterer Rk. die Temperatur zu hoch steigen, so bildet sich nebenher ein chlorhaltiges, würzig riechendes Öl vom Kp_{17}. ca. 133°, das wahrscheinlich der *Chlor-2-methoäthylol-5-hexansäure-6-äthylester*, $CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$, ist u. bei der Einw. von NaOH, neben anderen Prodd., infolge Verseifung und Abspaltung von HCl, Methoäthen-5-hexen-2-säure-6 ergiebt.

Zur Gewinnung der *Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot(COOH)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$, zerlegt man deren oben erwähntes, wl. Mg-Salz mit verd. Salzsäure; das Rohprod. (8% vom Gewicht der Cineolsäure) wird aus W., bezw. Lg. umkrystallisiert oder unter vermindertem Druck destilliert. Perlmutterglänzende Blättchen aus sehr wenig W.; verfilzte Nadeln aus Lg.; F. 59—60°; Kp_{10}. 152—153° (nicht ganz unzers.); ll. in h. W. u. organischen Solvenzien, aufser PAe. — Mg-Salz, $(C_9H_{15}O_3)_2Mg + 2H_2O$. Mikrokrystallinisch; wl. — Von $KMnO_4$ wird die S. energisch oxydiert; mit Brom vereinigt sie sich zu einem dickfl. Bromid; bei vorsichtigem Destillieren unter gewöhnlichem Druck spaltet sie W. ab und geht in *Methoäthen-5-*

hexen-2-säure-6, $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C(COOH):C(CH_3)_2$, über. Dickliche, fast geruchlose Fl., die sich an der Luft gelb färbt und schließlich verharzt; Kp_{11}. 136 bis 138°; D^{17}. 0,9816; n_D = 7,48. — Ca-Salz, $(C_9H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$. Büschelförmige Nadeln oder Sternchen; in k. W. leichter als in h. W. l. — Gegen Brom in Chlf. verhält sich die S. ähnlich wie die homologe Geraniumsäure; unter Entw. von HBr nimmt sie nur etwa $^2/_3$ der berechneten Menge Halogen auf, unter Umwandlung in ein nur zum kleineren Teil in Soda l. Öl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1129—40. 23/4. [11/4.] Lab. f. organ. Chemie [Prof. NIETZKI.] Basel.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

Th. Bokorny, *Über das Vorkommen von Albumin, Albumose und Pepton in den vegetativen Pflanzenteilen.* Albumin war meist im vegetativen Pflanzenkörper nachweisbar, während Albumosen und Peptone, die in Samen und Keimlingen vorzukommen scheinen, nicht gefunden werden konnten. Hefe enthält neben Albumin auch Albumosen und Peptone. (PFLÜGER's Arch. **80**. 48—68. 12/4.) SIEGFRIED.

L. Marchlewski, *Zur Chemie des Chlorophylls: Über Phyllorubin.* Vf. hat mit E. SCHUNCK zusammen behauptet, dafs das Spektrum des *Phylloporphyrins* im Rot kein Band mehr zeigt, u. dafs die gegenteilige Beobachtung von TSCHIRCH auf eine Verunreinigung dessen Phylloporphyrins zurückzuführen sei. Diesen Begleiter hat Vf. für den Fall gefunden, dafs man zur Darst. des Phylloporphyrins vom *Phyllocyanin* ausgeht. Wenn man dieses mit alkoh. Kali auf dem Sandbade eindampft, bis die grüne M. sich in A. rein rotbraun löst, dann mit W. und Essigsäure versetzt und mit Ä. ausschüttelt, so erhält man eine braunrote Lsg. von *Phyllorubin.* Aus der äth. Lsg. geht es in konz. Salzsäure mit grüner Farbe über. Vf. giebt eine Abbildung der Spektra des Phyllocyanins u. des Phyllorubins in Ä. u. in Salzsäure. (J. pr. Chem. [2] **61**. 289—92. 5/4. [Januar.] Manchester.) RASSOW.

Em. Bourquelot u. **H. Hérissey**, *Über die Individualität der „Seminase", des löslichen Fermentes, welches von den Samen der Leguminosen mit Horneiweifs während der Keimung ausgeschieden wird.* Vff. veröffentlichen ausführlich die Resultate ihrer Unterss., über welche bereits früher (S. 557. 727) referiert wurde. Aufser in den gekeimten Samen von Foenum graecum u. der Luzerne enthält auch der gewöhnliche Ginster (Sarothamnus scoparius WIMM.) neben wenig Diastase das von ihnen Seminase genannte Enzym. Dagegen findet sich in der gekeimten Gerste eine grofse Menge Diastase und wenig Seminase.

Die Produktion einer geringen Diastasemenge in den Samen von Foenum graecum und Luzerne, insbesondere während der Keimung, kann nicht Wunder nehmen. Die Samenlappen dieser Pflanze enthalten in der That Stärke, deren Quantität sich in der ersten Zeit der Keimung vermehrt, die aber gegen das Ende der letzteren wieder verschwindet. (J. Pharm. Chim. [6] **11**. 357—64. 15/4.) PROSKAUER.

Georges Curtel, *Experimentaluntersuchungen über die physiologischen Erscheinungen, welche die Chlorose beim Weinstock begleiten.* Die respiratorische Thätigkeit ist vom ersten Anfang der Krankheit vermindert und sinkt mit fortschreitender Krankheit weiter herab. So betrug bei Blättern der Quotient $\frac{CO_2}{O_2}$ im Dunkeln statt 0,89 nur 0,70. Die Fähigkeit der Assimilation war aufgehoben und die Transpiration etwa auf die Hälfte gegenüber der bei gesunden Blättern herabgesetzt. Da die Menge des den Blättern zugeführten W. nicht abnimmt, werden die Blätter wasserreicher. Hierdurch wird die Regeneration von Chlorophyll herabgesetzt, so dafs die vermin-

derte Fähigkeit der Blätter, W. zu verdunsten, die Chlorose vermehrt. Deshalb gehen Chlorose und verminderte Transpiration Hand in Hand. (C. r. d. l'Acad. d. science **130**. 1074—76. [17/4.*].) SIEGFRIED.

Heinrich Walbaum, *Über Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe.* In dem Prioritätsstreite über die Entdeckung des Anthranilsäuremethyläthers im Neroliöl weist Vf. durch Litteraturangaben darauf hin, dafs er die Entdeckung schon 1894 gemacht hat, sie am 1/4. 1899 wissenschaftlich publizierte, Ende April ausführlicher behandelte, während ERNST und HUGO ERDMANN ihre erste Mitteilung erst am 15/5. 1899 in Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1213 machten. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 419. 24/4. [15/4.] Leipzig.) WOY.

Erwin Kobrak, *Beiträge zur Kenntnis des Caseïns der Frauenmilch.* I. Eine neue Methode zur Darstellung von Frauencaseïn. Die Ausfällung des Caseïns aus der Frauenmilch gelingt bekanntlich nicht wie bei der Kuhmilch durch Essigsäure. Der Grund hierfür ist die Ggw. von Substanzen, die durch Dialyse entfernbar sind. Deshalb versetzt Vf. zur Ausfällung des Frauencaseïns die durch Zentrifugieren möglichst von Fett befreite Milch mit einem Fünftel ihres Volums an $^1/_{10}$ n. Essigsäure und dialysiert fünf Tage gegen täglich gewechseltes Chloroformwasser. Der Nd. wird dekantiert, filtriert, mit W., dem einige Tropfen sehr verd. Essigsäure zugesetzt sind, und mit A. und Ä. gewaschen und im SOXHLET'schen Apparat völlig entfettet.

II. Eigenschaften des dargestellten Frauencaseïns. Dem Caseïn ist durch Lsgg. von Neutralsalzen, z. B. einer 10%igen Lsg. von Natriumchlorid, ein geringer Teil eines eiweifsartigen Körpers zu entziehen. Aus den alkal. Lsgg. wird das Frauencaseïn ebenso wie das Kuhcaseïn durch SS. gefällt, jedoch nicht in derben, sondern gallertartigen gröfseren Flocken. Es ist ll. in überschüssiger Salzsäure oder Phosphorsäure. Bei der Verdauung durch Pepsinsalzsäure scheidet sich entgegen der bisherigen Annahme aus dem Frauencaseïn ebenso wie aus dem Kuhcaseïn Paranukleïn aus. Zur Neutralisation des Frauencaseïns ist wesentlich weniger Natronlauge als zu der des Kuhcaseïns erforderlich, die Acidität des ersteren beträgt kaum zwei Drittel von der des letzteren. Die Acidität steigt bei wiederholtem Umfällen bis fast auf die Gröfse der des Kuhcaseïns, überhaupt stimmt das häufig umgefällte Frauencaseïn fast vollkommen in seinen Eigenschaften mit dem Kuhcaseïn überein. Deshalb schliefst Vf., dafs der bisher als Frauencaseïn bezeichnete Körper eine Verb. von einem dem Kuhcaseïn ähnlichen Nukleoalbumin mit einem basischen Eiweifskörper, vielleicht einem Histon oder Protamin, ist. (PFLÜGER's Arch. **80**. 69—85. 12/4. Breslau. Chem. Lab. d. physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Armand Gautier, *Verbreitung, Ausscheidung und Ursprung des Arsens bei Tieren.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 302—9. 20/4. — C. **1900**. I. 675.) HESSE.

Emil Abderhalden, *Die Beziehungen des Eisens zur Blutbildung.* Vf. hat gezeigt (S. 306), dafs das in Form von Eisenchlorid dem Körper zugeführte Eisen die Wachstumsgeschwindigkeit vergröfsert, nicht aber das Eisen des Hämoglobins und Hämatins. Die Wirkung des Eisenchlorids ist auffallender Weise eine gröfsere, wenn dieses zu einer eisenreicheren Nahrung, als wenn es zu einem eisenärmeren gegeben wird. Diese Zunahme des Körpergewichtes unter dem Einflusse des anorganischen Eisens ist zeitlich beschränkt. Der Zusatz geringer Mengen Eisenchlorids zur Nahrung vermehrt die Menge des Hämoglobins. Da jedoch dieser Einflufs des anorganischen Eisens um so gröfser ist, je gröfser die Menge des in der Nahrung vorhandenen Eisens ist, ist nicht anzunehmen, dafs das anorganische Eisen selbst assimiliert und zur Hämoglobinbildung verwendet wird. (Z. Biolog. **39**. 483—523. Basel. Lab. von BUNGE.) SIEGFRIED.

Caspari, *Über Eiweifsumsatz u. -ansatz bei Muskelarbeit.* Vf. erzielte in einer längeren Arbeitsperiode einen erheblichen Eiweifsansatz dadurch, dafs die gemästete Hündin, welche als Versuchstier diente, unmittelbar vor der Arbeit mit stickstofffreiem Material u. nach der Arbeit mit Eiweifs gefüttert wurde. (Arch. Anat. Phys. [His-Engelmann]. Physiol. Abt. **1900**. 369. 24/4. [26/1.*].) Siegfried.

N. Zuntz u. **Ludwig Sternberg**, *Über den Einflufs des Labfermentes auf die Verdauung des Milcheiweifses.* Ein Zusatz von Lab verzögert sowohl die peptische als tryptische Verdauung des Caseïns. Da der Erwachsene viel mehr Lab als der Säugling sezerniert, erklärt sich durch die verzögernde Wirkung des Labs auf die Verdauung des Caseïns die schlechtere Ausnutzung des letzteren durch Erwachsene als durch Säuglinge. Das Lab ist möglicherweise ein Stoffwechselprod. des Organismus, denn es findet sich im Magen von Vögeln, Fischen, Fröschen etc., u. auch in reichlicher Menge im Hoden. (Arch. Anat. Phys. [His-Engelmann]. Physiol. Abt. **1900**. 362—63. 24/4. [12/1.*].) Siegfried.

N. Zuntz und **Ussow**, *Über die Einwirkung der Galle auf die Verdauungsvorgänge.* Durch die Ggw. von Galle wird sowohl die eiweifs-, als fett- und stärkespaltende Wirkung der Pankreasdrüse erheblich gesteigert. (Arch. Anat. Phys. [His-Engelmann]. Physiol. Abt. **1900**. 380—82. 24/4. [9/2.*].) Siegfried.

J. Seegen, *Die Vorstufen der Zuckerbildung in der Leber.* (Arch. Anat. Phys. [His-Engelmann]. Physiol. Abt. **1900**. 292—307. — C. **99**. II. 58.) Siegfried.

N. Zuntz u. **Ussow**, *Über die Herkunft der flüchtigen Fettsäuren in der Butter.* Während bekanntlich das Fett der Kuhmilch sehr reich an Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren ist, enthält das Fett der Menschen- und Hundemilch nur sehr wenig von ihnen. Von der Vermutung ausgehend, dafs diese flüchtigen Fettsäuren der Kuhmilch ein Teil der bei der Verdauung und bei der Gärung im Magen der Wiederkäuer aus Kohlehydraten gebildeten sei, haben Vff. eine säugende Hündin mit Butter, bezw. Buttersäure u. buttersaurem Natrium gefüttert. Hierdurch wurde jedoch der Gehalt des Milchfettes der Hündin an flüchtigen SS. nicht erhöht. Deshalb gehen wahrscheinlich auch beim Rinde die aus dem Darme resorbierten flüchtigen Fettsäuren nicht in die Milch über, sondern die in der Milch enthaltenen flüchtigen SS. werden jedenfalls in der Milchdrüse gebildet. — Im Laufe der Laktationsperiode fand eine Abnahme der an sich geringen Mengen flüchtiger Fettsäuren statt. (Arch. Anat. Phys. [His-Engelmann]. Physiol. Abt. **1900**. 382—84. 24/4. [9/2.*].) Siegfried.

Oscar Raab, *Über die Wirkung fluoreszierender Stoffe auf Infusorien.* Da nach Tappeiner die Phosphine eine überraschend starke Wirkung auf Infusorien besitzen, wollte Vf. die Wirkung des Akridins und verschiedener Derivate prüfen. Die Verss. wurden an Paramaecium caudatum im hängenden Tropfen ausgeführt. Es ergab sich ein ganz bedeutender Einflufs des Tageslichtes auf die Wirksamkeit der Akridinlsg., indem eine salzsaure Akridinlsg. 1 : 20000 bei Sonnenlicht schon in 6 Min. tötete, während die Paramaecien im Dunkeln in dieser Lsg. noch nach 100 Stdn. am Leben waren. Dasselbe Verhalten wie Akridin zeigten Methylphosphin und in schwachem Mafse Chinin und Eosin. Die Ursache dieser Erscheinungen ist in der Fluorèszenz der wirksamen Substanzen zu suchen, indem fluoreszierende Körper die Energie der Lichtstrahlen in lebende chemische Energie umsetzen. Es wirken diejenigen Strahlen am stärksten, welche die Fluoreszenz in erster Linie erregen. (Z. Biolog. **39**. 524—46.) Siegfried.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Bendix, *Gärung schwer vergärbarer Zuckerarten.* Dieselbe läßt sich dadurch hervorrufen, daß man Lsgg. derselben mit Pankreas-, Milz-, Ovarium- oder Darmpulver versetzt und dann Hefe hinzufügt. Da alle diese Körper reich an Pepton sind, so wurde der Vers. gemacht, dieses zusammen mit Hefe zur Vergärung anzuwenden. Der Erfolg war ein positiver. Xylose, Rhamnose, Arabinose konnten auf diesem Wege zur Vergärung gebracht werden. Auch einige im menschlichen Darm vorkommende Bakterien waren im stande, alle diese Zucker zu vergären, einige pathogene, wie Cholera- und Typhusbacillen, vermochten es nicht. (Z. f. phys.-diät. Therap. **1900**; Berl. klin. Wchschr. **37**. Litterat.-Auszüge 17—18.) Proskauer.

Alb. Klöcker, *Ist die Enzymbildung bei den Alkoholgärungspilzen ein verwertbares Artmerkmal?* Vf. hat, um Unklarheiten in den Verss. Dubourg's (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 44; C. **99**. I. 701) aufzuklären, Nachprüfungen derselben mit Saccharomyces Marxianus und S. apiculatus angestellt. Ersterer enthält keine Maltose, letzterer weder diese, noch Invertin. Der Vers. mit S. apiculatus ging darauf aus, die Art nach Dubourg's Anweisung so zu züchten, daß sie zum Invertieren einer Saccharoselsg. befähigt wurde. Dies gelang jedoch nicht. Ebensowenig wie S. apiculatus vermochte Sacch. n. sp., aus Bienen isoliert, zum Invertieren des Zuckers gebracht zu werden. — Auch S. Marxianus konnte die Maltose nicht vergären, wenn er im voraus nach dem Dubourg'schen Verf. gezüchtet worden war.

Vf. kommt daher zu dem Resultat, daß die Angabe Dubourg's, daß Hefepilze bei dem von ihm angegebenen Verf. zur B. eines Enzyms, welches sie vorher nicht besaßen, zu bringen seien, falsch sei. Infolgedessen ist die auf Dubourg's Unters. gebaute Schlußfolgerung Duclaux', daß das Verhalten der Alkoholgärungspilze zu den Zuckerarten nicht als Artmerkmal gebraucht werden kann, nicht stichhaltig. Im Gegenteil ist die Enzymbildung der Alkoholgärungspilze einer der am meisten konstanten Artencharaktere, welche wir besitzen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 241—45. 12/4. [Febr.] Kopenhagen. Carlsberg Lab.) Proskauer.

Johannes Müller und **M. Masuyama**, *Über ein diastatisches Ferment im Hühnerei.* In dem Dotter des Hühnereies finden Vff. ein diastatisches Enzym, das Stärke in Dextrin und Zucker überführen kann. Die Wirksamkeit des Enzyms, das bei Ggw. freier SS. oder Alkalien unwirksam ist, ist eine bedeutende. Ein Liter 3%igen Stärkekleisters wurde in 24 Stdn. bis zu 45% in l. Form übergeführt. Der Zucker, welcher durch dieses Enzym als Endprod. aus Stärke entsteht, ist wahrscheinlich Isomaltose. (Z. Biol. **39**. 547—59. Würzburg. Lab. d. med. Klinik.) Siegfr.

Hans Friedenthal, *Beiträge zur Kenntnis der Fermente.* Der aus dem Institut für experimentelle Medizin in Petersburg stammende, speichelfreie Magensaft enthielt 0,577% Salzsäure u. besaß den Gefrierpunkt —0,61°, also denselben, wie 0,577%ige Salzsäure, weshalb anzunehmen ist, daß die Salzsäure nicht in einer chemischen Verb. mit Pepsin im Magensaft enthalten ist. Durch Aussalzen mit Ammonsulfat ließ sich eine Substanz von den Eigenschaften eines Nukleoproteïdes ausscheiden, welche proteolytisch wirksam war. Dieselbe enthielt Phosphor, Xanthinbasen und Pentose, sowie Eisen. — Aus kochsalzgesättigten Diastaselsgg. gelang es ebenfalls ein wirksames Nukleoproteïd durch kochsalzgesättigte Essigsäure auszufällen, nach dessen Ausscheidung die Lsg. unwirksam war, weshalb Vf. die Diastase für ein Nukleoproteïd hält. Da auch aus Papayotin- und Pankreatinpräparaten wirksame Nukleoproteïde erhalten wurden, hält Vf. es für wahrscheinlich, daß die Enzyme Nukleoproteïde

sind. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1900**. 181—94. 24/4. Berlin. Chem. Lab. d. patholog. Inst.) SIEGFRIED.

Ed. von Freudenreich, *Über das in der Milch vorhandene unorganisierte Ferment, die sogenannte Galaktase.* Die Verss. von BABCOCK und RUSSELL (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. II. **3**. 615; C. **98**. I. 268) über die Ggw. eines unorganisierten Fermentes in der Milch sind bisher noch keiner Nachprüfung unterworfen gewesen. Vf. teilt daher einige Verss. mit, die die Angaben der Genannten kontrollieren sollten. Die Resultate dieser Unterss. bekräftigen in der That die Existenz eines solchen Enzyms. Der Zusatz von 20—25°/₀ Ä. zur Fettmilch und 10—12°/₀ Äther oder Chloroform zur Magermilch nach der Vorschrift von BABCOCK und RUSSELL vermochte Sterilität der Milch herbeizuführen. Die mit Ä. versetzte und dann aufbewahrte Milch zeigt beim Stehen eigentümliche Umwandlungen, ohne dafs die Rk. der Milch sich änderte. Das Caseïn schied sich flockenartig aus, nahm eine gelatinöse Beschaffenheit an, fiel zu Boden, u. es blieb ein gelbliches, durchscheinendes Serum auf der Oberfläche. Solche Milchproben wurden nach verschiedenen Zeiten auf ihren Gehalt an l. gemachten Proteïnstoffen unters. Bei einer Reihe von Bestimmungen dieser Art wurde das Verf. von BABCOCK und RUSSELL gewählt: nach Ansäuerung mit Essigsäure Aufkochen der Milch, Filtrieren und Bestimmung des N-Gehaltes im Filtrate nach KJELDAHL; in einer zweiten Reihe von Bestimmungen wurde die Milch durch Chamberlandkerzen filtriert u. in einem solchen Filtrate der N-Gehalt festgestellt. Das erstere Verf. erscheint nach den vergleichenden Verss. für die quant. Unters. auf l. gemachte Proteïnstoffe der Milch geeigneter.

Formalin schwächt das Enzym ab, zu dessen Nachweis sehr reinlich gemolkene, möglichst frische Milch anzuwenden ist, da Bakterienleiber ebenfalls Caseïn l. Enzyme enthalten können. Temperaturen von 60° schwächen das Enzym nicht, wohl aber von 75°; eine momentane Erwärmung auf 85° schien das Enzym zu töten. Letzteres l. zwar Caseïn, besitzt aber nur in geringem Mafse die Fähigkeit, dasselbe weiter zu zersetzen, denn die Zunahme des Amid-N war stets unbedeutend. Es ist wohl anzunehmen, dafs die Galaktase durch Auflsg. des Caseïns das Werk der die eigentliche Reifung und Geschmacksbildung verursachenden Bakterien vorbereitet u. erleichtert, wie dies Vf. u. ORLA JENSEN (S. 307) bereits angegeben haben. (Landw. Jahrb. f. Schweiz **14**. Hft. 2; Milch-Ztg. **29**. 245—47. 21/4.) PROSKAUER.

G. Leichmann u. **S. von Bazarewski**, *Über einige in reifen Käsen gefundene Milchsäurebakterien.* Die Unterss. geschahen mit Emmenthaler-, Chester- u. Goudakäse aus dem Handel unter Verwendung von Molkegelatineplatten. Die aus Emmenthaler Käse gezüchteten Milchsäurebakterien waren das *Bact. casei I* und *Streptoc. casei*; aus dem Chesterkäse wurden erlangt das *Bact. casei II* und aus dem Goudakäse *Bact. casei III u. IV.* Vff. beschreiben die einzelnen Kulturstämme, welche in kultureller Hinsicht wesentliche Unterschiede unter einander u. von Bact. lactis acidi LEICHMANN aufwiesen. — Das Bact. casei I bildet beim Wachstum in Milch aufser zweifelhaften Spuren Jodoformrk. gebender, flüchtiger, neutraler Stoffe und flüchtiger S. sehr beträchtliche Mengen von rechtsdrehender Milchsäure. Das Bact. vermag Mannit, Milchzucker, Maltose u. Traubenzucker zu vergären. — Das *Bact. casei II* bildet, wie Bact. casei I in Milch fast ausschliefslich rechtsdrehende Milchsäure. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 245—53. 12/4. Göttingen. Milchwirtsch.-chem. u. bakt. Lab. landw. Inst.) PROSKAUER.

Conrad Stich, *Über die Bildung gasförmiger Phosphorverbindungen bei der Fäulnis.* Das Auffinden der niederen Oxydationsstufen des Phosphors, der phosphorigen und unterphosphorigen S., pflegt als beweisend in der forensischen Chemie für eine P-Vergiftung angesehen zu werden; da aber auch die reduzierenden Eigen-

schaften mancher Fäulnisbakterien in bezug auf den organ. verketteten P nur ungenügend bekannt sind, so hat Vf. das Verhalten derartiger Verbb. bei der Fäulnis untersucht. Das zum Nachweis flüchtiger Phosphorverbb. angewandte Verf. war teils das DUSSARD-BLONDLOT'sche, teils ist der P nach Oxydation mit rauchender HNO_3 mit Ammoniummolybdat festgestellt worden. Bei Ausführung der Unters. ist darauf zu achten, dafs das verwendete Zn frei von P ist. Acht Sorten von im Handel als chem. reines Zn bezeichneten Proben, aufserdem eine elektrolytisch dargestellte Probe, gaben zwar nicht den smaragdgrünen Flammenkern der DUSSARD-BLONDLOT'schen Rk., aber in der Flammenspitze erschienen dünne, blaugrüne Fäden, welche die Beobachtungen störten. Farblos war die aus chem. reinem Zink erhältliche H-Flamme, sobald der H eine mit 3%iger Silbernitratlsg. benetzte Glaswolle passiert hatte. Dieser für die DUSSARD-BLONDLOT'sche Rk. brauchbare H wurde durch ein ALLIHN'sches Röhrchen, worin der Silberniederschlag auf einem Stopfen von reinem Asbest gesammelt worden war, geleitet. Erwärmt man die Röhre vorsichtig, so spaltet sich das Phosphorsilber, und der gebildete PH_3 giebt den grünen Flammenkegel. Statt des absolut reinen Zinks kann man auch das aus Eisenoxalat gewonnene Fe benutzen. Als Fäulnisbakterien dienten zum Teil Colibakterien, zum Teil Mischkulturen (faulender Pankreassaft); die Nährlsgg. bestanden aus alkalischen Lsgg. von je 1% Traubenzucker u. Eiweifs (Pepton, Caseïn, Caseïnnatrium, Nukleïn, Proteïn [MERCK], Lecithin aus Eidotter und Protagon). Ferner wurde eine Anzahl tierischer und pflanzlicher Körper, Organe u. dgl. im frischen Zustand der Fäulnis bei 37° überlassen.

Die gasigen, bei Fäulnis der Eiweifskörper entstehenden Prodd. führten keine P-Verbb., der Fäulnisrückstand gab keine Rkk., die auf die Ggw. niederer Oxydationsstufen des P hinwiesen. Wohl aber wurde bei der Caseïn-, Nukleïn-, Lecithin- und Protagonfäulnis P_2O_5 im Rückstande mit der Molybdänreaktion nachgewiesen. Diese Abgabe der Phosphorsäure seitens der phosphorhaltigen Eiweifskörper wird auch durch H in statu nasc. erreicht. Die aus der Hefe abspaltbare Nukleïnsäure liefert bei der Fäulnis neben Hypoxanthin und Xanthin ebenfalls H_3PO_4. — Die zweite Versuchsreihe mit tierischen u. pflanzlichen Stoffen zeigte, dafs phosphorhaltige Gase bei gewissen Fäulnisprozessen entstehen können. Welcher Art diese Körper sind, liefs sich bei ihren geringen Mengen nicht ermitteln. Vf. will nach diesen Ergebnissen nur den Nachweis von metall. Phosphor als Beweis für P-Vergiftung gelten lassen. (Mitt. a. d. analyt. Lab. der Krankenhausapotheke zu Leipzig. 22—34. 23./4. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

J. Formánek, *Über einen neuen Indikator.* Vf. empfiehlt das Alizaringrün B der Farbenfabrik DAHL & Co., Barmen, als Indikator für die Acidimetrie. Der Farbstoff, der Gruppe der Oxazine und Thiazine angehörend, hat sauren Charakter, ist ein schwarzgrünes Pulver, zll. in W. mit schmutziggrüner Farbe, weniger ll. in A. mit fleischroter Farbe. Er wird mit SS. schön karminrot, mit Laugen plötzlich grün. Der Umschlag ist auch bei künstlicher Beleuchtung gut sichtbar. Der Indikator ist für CO_2 empfindlich, bei Ammonsalzen, sowie Thonerdesalzen nicht verwendbar. Er eignet sich auch für Herstellung empfindlicher Reagenspapiere. In seinem Verhalten hat er grofse Ähnlichkeit mit Lackmus und Azolithminsäure. (Z. anal. Ch. **39**. 99—103. April. K. k. Unters.-Anstalt f. Lebensmittel in Prag.) WOY.

C. Guldensteeden Egeling, *Nessler's Reagens.* Vf. bestreitet, dafs die Beimengung von KCl oder NaCl die Empfindlichkeit des NESSLER'schen Reagens herabdrücke. Es ist daher einerlei, ob man bei seiner Bereitung von $HgCl_2$ oder von HgJ_2 ausgeht, wie WINKLER vorschreibt. Die Empfindlichkeit wird jedoch erhöht,

wenn man nach KUBEL (TIEMANN-GÄRTNER, Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer) der alkal. Fl. noch einige Tropfen starke Sublimat-Lsg. zusetzt. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 118–19. April. Zeist.) MÜHLERT.

Berthelot, *Über eine allgemeine Methode zur Bestimmung der Elemente in den organischen Verbindungen.* (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 5—10. Mai. — C. **1900**. I. 316.) HESSE.

Nic. Teclu, *Zur quantitativen Bestimmung des Ozons.* Das Gas wird in einer grofsen Glasröhre abgemessen, an deren Enden in der Richtung der Axe je eine engere Röhre mit gasdichtem Glashahn angeschmolzen ist. Das eine Ansatzrohr wird mit einer 300 ccm-Flasche, welche mit 2°/₀iger KJ-Lsg. gefüllt ist, luftdicht verbunden. Die Flasche steht durch einen am Boden befindlichen Tubulus mit einer zweiten derartigen und mit Quecksilber gefüllten Flasche in Verb. Durch Heben des zweiten Gefäfses werden 30—40 ccm KJ-Lsg. in das Glasrohr gedrückt, das Rohr abgenommen und tüchtig geschüttelt. Ozon setzt sich hierbei mit KJ zu Jod und Jodat um. Man titriert diese in einem Becherglase nach Ansäuern mit Essigsäure durch $^1/_{100}$ n. Thiosulfat. (Z. anal. Ch. **39**. 103—5. April. [Dezember 1899.] Chem. Lab. der Wiener Handels-Akademie.) WOY.

Julius von Wesselszky, *Eine neue titrimetrische Bestimmung der Bromide neben Chloriden und Jodiden.* Die Methode, welche namentlich geringe Mengen Jod und Brom neben viel Chlor zu bestimmen zuläfst, also für Mineralwasserunterss. geeignet ist, benutzt das von L. W. WINKLER angegebene Verf., nach welchem Jodide in saurer Lsg. durch Chlorw. zu jodsauren Salzen oxydiert werden, während Brom einfach ausgeschieden und abdestilliert werden kann. Zur Dest. dient ein App., wie ihn BUNSEN und FRESENIUS zur Analyse des Mangansuperoxyds empfohlen haben, mit der Änderung, dafs das Vol. des Vorlagenkölbchens 200—250 ccm beträgt, nur Glasschlüsse benutzt werden und zur Verhinderung des Zurücksteigens des Destillates durch ein eingeschmolzenes Rohr CO_2 durchgeleitet werden kann.

Im Kolben verbleibt das Jod als Jodat und wird nach Zusatz von KJ titriert. Das überdestillierte Brom wird in W. mit 0,5—1,0 g KOH aufgefangen, Chlorw. zugegeben und die Lsg. über freier Flamme vorsichtig bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, in welchem sich alles Brom als Bromat vorfindet, wird in 100—150 ccm W. gel., angesäuert und nach Zugabe von KJ titriert. Enthält das zu untersuchende Material kein Jod, so erfolgt die Bestimmung des Broms in der eben beschriebenen Weise durch Oxydation in alkal. Lsg. zu Bromat. Der Überschufs von Chlor verwandelt sich hierbei in Chlorid und Chlorat, letzteres stört die Titration durchaus nicht. (Z. anal. Ch. **39**. 81—91. April. [31/1.] Budapest. Chem. Inst. der königl. ungar. Universität.) WOY.

Geo Wm. Sargent, *Der wiederholte Gebrauch des Kupferkaliumdoppelchlorids zur Lösung von Stahl oder Eisen bei der Bestimmung des Kohlenstoffes.* Statt wie Chem. News **79**. 169; C. **99**. I. 1084 angegeben, durch einfaches Durchsaugen von Luft öfters gebrauchte Lsgg. wieder gebrauchsfähig zu machen, was ziemlich zeitraubend ist, verwendet Vf. zu diesem Zweck Chlor und ist dadurch im stande, mit ein und derselben Quantität 11 Lsgg. auszuführen, ohne dafs die 11. Lsg. und Filtration viel mehr Zeit in Anspruch nimmt, denn die ersten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 210—13. April. [20/3.] Reading PA.) RUFF.

Charles F. Mabery und **William R. Clymer**, *Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennung in Sauerstoff unter Benutzung von Kupferoxyd.* Vff. teilen ihre bei der *Analyse von Petroleum-KW-stoffen* gewonnenen Erfahrungen mit, ohne wesentlich neues zu bringen. Zu bemerken ist, dafs sie zur

Wasserabsorption Schwefelsäure verwenden und dabei feststellen, daſs es nur bei kleinen Quantitäten S. (2 ccm), binnen kürzerer Zeit (1 Stunde) möglich ist, die CO_2 aus der S. durch Luft wieder zu verdrängen, während z. B. bei 7 ccm bereits 5stündiges Durchleiten von Luft dazu nötig ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 213—18. April. [15/3.].) Ruff.

Léo Vignon und **Louis Meunier**, *Schnelles Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in verschiedenen Gasen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 286—88. 20/4. — C. **1900**. I. 690.) Hesse.

H. Bornträger, *Über den Nachweis der Borsäure in Boraten.* Erhitzt man ein Borat auf dem Platinblech mit HF oder Ammonnitrat und Salmiak, oder mit Schwefelsäure und Salzsäure, oder Schwefelsäure und Salpetersäure, oder mit Salzsäure und Salpetersäure, so wird die Bunsenflamme sofort schön grün gefärbt. Die Rk. ist intensiver, wie diejenige mit Schwefelsäure und A. Im Wasserstoffstrom oder mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure allein erhitzt, färben Borate die Flamme nicht grün. (Z. anal. Ch. **39**. 92. April. [November 1899.] Hannover.) Woy.

N. Schoorl, *Über den Nachweis von Natrium neben Kalium.* Der mikrochemische Nachweis von Natrium mittels Uranylacetats miſslingt bei Anwesenheit von viel Kaliumsalzen. Man kann sich aber in der Weise helfen, daſs man zuerst mit Überchlorsäure einige Male eindampft und nun mit A. extrahiert. Kaliumperchlorat bleibt ungelöst, und im Filtrat läſst sich nun das Na leicht mit Uranylacetat nachweisen. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 116—18. April. Amsterdam. Chem.-pharm. Univ.-Lab.) Mühlert.

Albert H. Low, *Die technische Bestimmung des Zinks.* Vf. benutzt eine Normalkaliumferrocyanidlsg., die auf reines Zink in schwach saurer, ammoniumchloridhaltiger Lsg. eingestellt wird, wobei Urannitrat als Indikator für die Tüpfelproben dient. Das zu untersuchende Erz wird in einer der üblichen Weisen aufgeschlossen, die salpetersaure Lsg. wird mit Kaliumnitrat zur Trockene gebracht und der Rückstand mit ammoniumchloridhaltigem Ammoniak extrahiert. Die ammoniakalische Lsg. wird mit so viel Salzsäure angesäuert, daſs beim Erhitzen und Einleiten von H_2S wohl Cd und Cu, nicht aber Pb gefällt werden, und dann ohne weiteres mit obiger Normallsg. titriert, indem wieder das Auftreten der braunen Farbe des Uranylferrocyanids als Endrk. benutzt wird. Es ist vorteilhaft, die Lsg. in 3 Teilen zu titrieren, um den Endpunkt nicht all zu sehr zu überschreiten. Bei alleiniger Ggw. von Cu in der ammoniakalischen Lsg. fällt man dies statt mit H_2S mit Pb und titriert die unfiltrierte Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 198—202. April. [20/2.] Denver, Colorado.) Ruff.

Wilhelm Böttger, *Über die Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat.* Vf. betrachtet die Fällungsbedingungen des Mangans als Phosphat vom Standpunkte der Ionentheorie und kommt an der Hand dieser zu dem Ergebnis, daſs man die Fällung in neutraler Lsg. nach Zugabe einer 5—10fachen molekularen Menge eines Ammonsalzes bei Siedehitze durch einen Überschuſs von Dinatriumphosphat vornehmen solle. Zugabe von Ammoniak statt des Ammonsalzes wäre für die Fällung in mehrfacher Beziehung nachteilig. Der Nd. ist mit k., schwach ammoniakalischem W. auszuwaschen und über einer Gebläseflamme oder im Hempel'schen Ofen zu glühen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1019—22. 23/4. [31/3.] Leipzig.) Woy.

H. Bornträger, *Über die Analyse von Molybdänlegierungen.* Anschlieſsend an seine Veröffentlichung über die Analyse von Molybdänglanz (Z. anal. Ch. **37**. 438; C. **98**. II. 608) teilt Vf. seine Bestimmungsweise des Molybdäns in Legierungen mit. 1 g der Legierung wird in 50 ccm Königsw. gel., in einer Porzellanschale eingedampft,

die Salpetersäure durch HCl vertrieben, der Rückstand mit 50%igem A. aufgenommen. Die Lsg., in welcher sich noch Molybdänchlorid befindet, wird nochmals zur Trockne gebracht und mit A. aufgenommen. Die Rückstände sind nunmehr direkt wägbares MoO_3. (Z. anal. Ch. **39**. 91. April. [November 1899.] Hannover.) WOY.

Edgar Gans, *Dr. F. G. Gade's Urometer zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffes für klinische Zwecke.* Das Urometer von GADE für die Bestimmung des Harnstoffes besteht aus einer S-förmigen gebogenen Glasröhre, welche eine, mittels einer Harnstofflsg von bekanntem Gehalt bei jedem App. besonders bestimmte Skala trägt. Von den beiden Enden dieser Röhre zweigen zwei kleinere Röhren ab, deren eine in eine kugelförmige Erweiterung endet, während die zweite in einen mit Stopfen verschliefsbaren Cylinder mündet, dessen Inhalt doppelt so grofs ist, als der der graduierten Röhre. Dieses Röhrensystem dient zur Aufnahme des Reagens, welches aus 170 ccm 40%iger Alkalilauge und 10 ccm Brom besteht. Ein kleines, für 1 ccm geaichtes Mefsgefäfs, mit Stiel versehen, ist zur Aufnahme des zu unters. Harns bestimmt. Um den App. bequem aus der Hand stellen zu können, ist demselben ein kleines Holzgestell beigegeben. Die Bestimmung des N im Harnstoff beruht auf den Prinzipien der HÜFNER'schen Methode. Unterss., die Vf. mit dem App. ausführte, indem er dessen Angaben mit den nach der LIEBIG'schen Methode und dem KJELDAHL'schen Verf. erhaltenen Resultaten verglich, ergaben die Zuverlässigkeit des Urometers. (Therap. Monatsh. **14**. 226—27. April. Karlsbad.) PROSKAUER.

Fin Sparre, *Zur Bestimmung von Ameisensäure bei Gegenwart von Essigsäure.* Das von LEYS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 472; C. **98**. II. 388) angegebene Verf. durch Erhitzen mit essigsaurem Quecksilberoxyd ist sehr umständlich. Schneller und genauer ist die Methode von PORTES und RUYSSEN (C. r. d. l'Acad. des sciences **82**. 1504 und Z. anal. Ch. **16**. 250), welche Vf. bewährt befunden hat. 5 g Natriumacetat, 25 ccm einer 1%igen Lsg. der zu untersuchenden Fl. und 200 ccm einer 4,5%igen Sublimatlsg. werden 1—$1^1/_2$ Stunden lang im Wasserbade erhitzt und auf 500 ccm aufgefüllt. Man bestimmt, wieviel ccm des Filtrates nötig sind, um 1 g KJ zu röten. Die ursprüngliche Angabe, man solle eine 10%ige S. nehmen, beruht entschieden auf einem Druckfehler, es kann nur eine 1%ige Lsg. gemeint sein. (Z. anal. Ch. **39**. 105—6. April. [Dezember.] Berlin.) WOY.

F. H. van Leent, *Eine Methode zur Unterscheidung des Indigos von anderen blauen Farbstoffen auf Gespinstfasern.* Vf. hat gefunden, dafs Indigo mit Ausnahme von Indigophenol der einzige Farbstoff ist, der sich in Phenol bei Wasserbadtemperatur löst. Man übergiefst gefärbte Wolle oder Kunstwolle in einem Reagensgläschen mit geschmolzenem reinen Phenol, beläfst eine Stunde unter zeitweisem Schütteln im Wasserbade, giefst die blaue Lsg. ab, wiederholt, wenn nötig, die Behandlung und wäscht schliefslich 2—3mal mit A. nach. Bei Färbung nur mit Indigo bleibt die Wolle rein weifs zurück. (Z. anal. Ch. **39**. 92—95. April. [November 1899.] Amsterdam.) WOY.

Bibliographie.

Chevrier, G., Pratique industrielle des Courants alternatifs (Courants monophases). Paris 1900. 8. 207 pg. av. 109 figures. cart. Mark 7,60.

Drude, P., Lehrbuch der Optik. Leipzig 1900. gr. 8 mit 110 Abbildungen. Mark 10.

Förster, F., Die elektrochemische Praxis. (3 Bände.) Band I: Dynamoelektrische Maschinen u. Akkumulatoren. Berlin 1900. 8 mit 60 Holzschnitten. Leinenband. Mark 4,50.

Foster, M., Textbook of Physiology. 6. edition. Part IV: Senses, by M. Foster and W. H. R. Rivers. London 1900. roy. 8. 322 pg. with illustrations. cloth. Mark 11.

The complete work, 4 parts, 1893—1900. 1574 pg. with illustrations. cloth. Mark 44.

Hausbrand, E., Verdampfen, Kondensieren und Kühlen. Erklärungen, Formeln u. Tabellen für den praktischen Gebrauch. 2., durchgesehene Auflage. Berlin 1900. gr. 8 mit 76 Tabellen u. 21 Holzschnitten. Leinenband. Mark 9.

Highton, H. P., Introduction to qualitative Analysis. London 1900. 8. 182 pg. cloth. Mark 3,70.

Koch, L., Die mikroskopische Analyse der Drogenpulver. Ein Atlas für Apotheker, Drogisten und Studierende der Pharmazie. Band I: Die Rinden und Hölzer. Lieferung 1. Berlin 1900. 4. SS. 2, (allgemeiner Teil) 32 und (spezieller Teil) 1—74 mit 3 Tafeln. Mark 3,50.

Das Werk erscheint in zwanglosen Lieferungen, die bis zur Vollendung eines Bandes auch einzeln im Subskriptionspreise abgegeben werden. Nach Abschluß eines jeden Bandes tritt Preiserhöhung ein.

Mallet, J. W., The physiological effect of Creatin and Creatinin and their value as Nutrients. Washington 1899. 8. 24 pg. Mark 1.

Marpmann, G., Handwörterbuch der chemischen Apparatenkunde und analytischen Technik, enthaltend eine genaue Beschreibung der seit den letzten Jahrzehnten in der chemisch-analytischen Litteratur bekannt gegebenen Apparate und Untersuchungsinstrumente mit Litteraturnachweis u. Bezugsquellen. (In 20—25 Lieferungen.) Leipzig 1900. Lex. 8 mit über 4000 Abbildungen. — Liefg. 1: SS. 1 bis 48. Jede Liefg. Mark 1.

Peters, F., Elektrometallurgie und Galvanotechnik. Hand- u. Nachschlagebuch für die Gewinnung u. Bearbeitung von Metallen auf elektrischem Wege. 4 Bände. Wien 1900. 8. 1088 SS. mit 283 Abbildungen. Jeder Band Mark 3.

Band I enthält: Halb- und Leichtmetalle; II: Kupfer; III: Edelmetalle; IV: Zink, Blei, Nickel und Kobalt.

Picquet, Livres et procédés de Teinture. Paris 1900. 8. Mark 4,50.

Saylor, C. F., and Wiley, H. W., Progress of the Beet Sugar Industry in the United States in 1898. Washington 1899. 8. 162 pg.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Aufbereitung. **Metallurgische Gesellschaft, A.-G.**, Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Scheidung.* (Patentbl. **21.** 383. DRP. 105831. 14/9. 98.; Zus.-Pat. zu 92212. 3/3. 96.; vgl. C. **97.** II. 824 u. **1900.** I. 527.)

Metallurgische Gesellschaft, A.-G., Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung.* (Patentbl. **21.** 479. DRP. 108930. 11/8. 98.; Zus.-Pat. zu 92212. 3/3. 96.; vgl. C. **97.** II. 824 u. vorstehend.)

Mechernicher Bergwerks-Aktien-Verein, Mechernich, *Elektromagnetischer Erzscheider mit zwei gegen einander umlaufenden Walzen.* (Patentbl. **21.** 383. DRP. 108399. 23/7. 98.)

Mechernicher Bergwerks-Aktien-Verein, Mechernich, *Elektromagnetischer Erzscheider mit gegen einander umlaufenden Walzen.* (Patentbl. **21.** 383. DRP. 108463. 19/11. 98.; Zus.-Pat. zu 107177. 17/7. 98.; vgl. C. **1900.** I. 934.)

Erich Langguth, Mechernich, *Elektromagnetischer Erzscheider.* (Patentbl. **21.** 427. DRP. 108596. 16/4. 98.)

Metalle. **Ernst Bertrand**, Kladno, *Ausführungsform des Parry'schen Trichters.* (Patentbl. **21.** 358. DRP. 107723. 5/2. 99.)

Alfred Julius Boult, London, *Gewinnung von Metallen aus Erzen, Rückständen etc.* Das z. B. Zinkoxyd enthaltende Erz wird mit Ammoniumsulfat in einem geschlossenen Gefäfs zusammengebracht. Die Temperaturen, bei denen sich die gewünschten Reaktionen, ev. unter Druck, vollziehen, liegen zwischen 300 und 500°. Bei diesen Temperaturen wird das Ammoniumsulfat in Ammoniakgas, Schwefelsäureanhydrid u. W. zerlegt. Das Metalloxyd des zu behandelnden Erzes verbindet sich nun mit Schwefelsäureanhydrid zu einem neutralen Sulfat. Dieses Sulfat mit Gangart und etwa irgend einem anderen sonstigen unlöslichen Rückstand wird mit heifsem oder kaltem W. ausgelaugt. Damit die Temperaturen von 300 bis 500° nicht überschritten werden, läfst man W., bezw. Wasserdampf eintreten, um zu verhüten, dafs das entstandene Zinksulfat wiederum zersetzt wird und schweflige S. und freier Sauerstoff, bezw. Schwefelsäureanhydrid abdestilliert. (Patentbl. **21**. 410. DRP. 108256. 28/11. 96.)

Leopold Pszczolka, Wien, *Vorrichtung zur Verengerung der Birnenmündung.* (Patentbl. **21**. 486. DRP. 108900. 7/12. 98.)

A. Schäfer, Neu-Oelsburg b. Peine, *Steinerner Winderhitzer mit zwei hinter einander angeordneten Heifswindschiebern.* (Patentbl. **21**. 486. DRP. 108902. 4/8. 99.)

Hermann Neuendorf, Berlin, *Verfahren zur Aufschliefsung sulfidischer Erze.* Im Gegensatz zu allen bisher bekannten Verf. wird das gemahlene Erz ohne vorherige Röstung in rohem Zustande nur mit konz. Schwefelsäure in der Wärme behandelt. Es entstehen dann ohne jedweden Erzverlust unter Entweichung von nur hochprozentigen schwefligsauren Gasen die Sulfate der Metalle als feste M., deren Trennung durch Behandeln der Schmelze mit W. erfolgt. Die schwefligsauren Gase werden weiter zu Schwefelsäure verarbeitet oder sonstwie nutzbar gemacht. (Patentbl. **21**. 500. DRP. 109151. 5/2. 99.; Zus.-Pat. zu 103934. 11/12. 98.; vgl. C. **99**. II. 813.)

G. de Bechi, Paris, *Behandlung zusammengesetzter Erze.* Wenn die gemischten Erze, deren Behandlung im Patente 100242 beschrieben wurde, Zinn enthalten, so findet sich dasselbe schliefslich in Form von Zinndioxyd beim rückständigen Bleisulfat und mufs vor der Verhüttung desselben zu Blei entfernt werden. Zu diesem Zweck behandelt Erfinder das gesamte Gemisch mit Natronlauge oder erhitzt in einem passenden Ofen bei Luftabschlufs das Röstgut mit festem Natronhydrat und unterwirft dasselbe einer nachfolgenden Auslaugung mit W. Die erhaltene wss. Lsg. von Natriumstannat kann mit Kalk behandelt werden; es entsteht unlösliches Calciumstannat, und das regenerierte Natronhydrat kehrt in den Prozefs zurück. (Patentbl. **21**. 500. DRP. 109152. 4/6. 99.; Zus.-Pat. zu 100242. 1/7. 97.; vgl. C. **99**. I. 552.)

Alkalien. **Chemische Fabrik Griesheim**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Reinigung von Rohätzalkalilaugen durch Diffusion.* Während in verd. Lsgg. von Ätzalkalien, Chloriden oder anderen Salzen das Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten derselben zu einander etwa gleich 2 : 1 ist, wächst dasselbe bei zunehmender Konzentration aufserordentlich an und wird bei stark konz. Lsgg. etwa gleich 16 : 1, wenn man nur durch Umrühren, starke Zirkulation oder dergl. Sorge trägt, dafs die Konzentration der Lauge nicht unter ein gewisses Mafs herabgeht. Die Dialyse von Ätzalkalien geht sehr rasch von statten und kann mit oder ohne Membran vorgenommen werden, im letzten Falle allerdings mit etwas ungünstigerem Erfolge. (Patentbl. **21**. 388. DRP. 108500. 19/5. 98.)

D. Péniakoff, Selzaete, Belgien. *Verfahren zur Darstellung von Ätzalkalien.* Als Ausgangsmaterial dient Calciumaluminat. Dieses wird mit einer konz. Lsg. von Alkalicarbonat in einem mit Misch- und Heizvorrichtung (Dampf) versehenen App. behandelt, wodurch lösliches Alkalialuminat und unlösliches Calciumcarbonat entstehen. Die Alkalialuminatlaugen werden vom kohlensauren Kalk getrennt und mit Ätzkalk behandelt. Hierbei wird Calciumaluminat, das von neuem für das Verf. verwandt wird, ausgeschieden, u. die zurückbleibende Ätzalkalilauge wird konzentriert. Folgende Formeln veranschaulichen den chemischen Vorgang.

$$\text{I. } CaOAl_2O_3 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2OAl_2O_3;$$
$$\text{II. } Na_2OAl_2O_3 + Ca(OH)_2 = 2NaHO + CaOAl_2O_3.$$

(Patentbl. **21**. 434. DRP. 108835. 6/10. 97.)

Wilhelm Meyerhoffer, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Reinigung von natürlichem Carnallit, sowie aller an Chlor oder Schwefelsäure gebundenen Kaliumverbindungen.* Die im Hauptpatent 92 812, sowie im Zus.-Pat. 98 344 (vergl. C. 98. II. 740) angegebene Methode zur Reinigung des natürlich vorkommenden Carnallits, sowie aller sonstigen an Chlor oder Schwefelsäure gebundenen Kaliumverbindungen, insbesondere des Kainits, mittels Magnesiumchloridhexahydrats wird dahin erweitert, dafs nicht gerade Hexahydrat, sondern auch Tetrahydrat oder noch niedrigere Hydrate des Chlormagnesiums zur Anwendung gelangen können. Die Verunreinigungen des Carnallits gehen auch hier kaum merklich in Lsg. (Patentbl. 21. 483. DRP. 109 101. 1/12. 96.; Zus.-Pat. zu 92 812. 6/8. 96.; vgl. C. 97. II. 880.)

Wasserglas. **Henkel & Co.**, Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung von leicht löslichem Alkalisilikat.* Festes leicht lösliches Alkalisilikat erhält man durch längeres Erhitzen einer Mischung einer konz. wss. Lsg. des Silikates mit festem Silikat bei höherer Temperatur (80—120°). Sowohl beim Mengen wie auch beim späteren Zerkleinern können dem Silikat noch andere Stoffe zugesetzt werden, soweit diese keinen schädlichen Einflufs bei der praktischen Verwendung des Gemenges ausüben, z. B. Sägemehl, Torfstreu, Magnesia etc. Das erhaltene Silikat soll besonders zur Herstellung von Silikatdünger in trockenem, streubarem Zustande Verwendung finden. (Patentbl. 21. 354. DRP. 108 400. 24/3. 98.)

Glas u. Thonwaren. **Arthur Houghton**, Corning, V. St. A., *Apparat zur Herstellung von Glasröhren.* (Patentbl. 21. 453. DRP. 107 587. 16/11. 97.)

L. Bergier, Paris, *Verfahren zur Auskleidung von Hohlkörpern, insbesondere Röhren und dergl. mit Glas.* (Patentbl. 21. 407. DRP. 108 262. 3/12. 98.)

L. Bergier, Paris, *Verfahren zum Überziehen der Innenwände von Rohren aus Metall oder dergl. mit Glas.* (Patentbl. 21. 453. DRP. 108 337. 7/12. 98.)

Rudolf Moser, Karlsbad, Böhmen, *Verfahren zum Entfärben von Glas unter Benutzung des Entfärbeverfahrens nach Patent 88 615* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. R. 928). Dieses Verf. zum Entfärben von Glas benutzt das im Pat. 88 615 beschriebene Entfärbeverfahren und ermöglicht durch eine ganz bestimmte prozentuelle Mischung verschiedener Körper nicht nur das Glas sicher zu entfärben, sondern auch dem entfärbten Glase einen erhöhten Glanz zu verleihen. Diese Mischung, welche zweckmäfsig mit Glassatz gemengt dem geschmolzenen Glase zugesetzt wird, besteht aus 30 Gewichtsteilen Mangansuperoxyd, 25 Gewichtsteilen Selen, 20 Gewichtsteilen Wismutoxyd, 15 Gewichtsteilen Nickeloxydulhydrat u. 10 Gewichtsteilen arseniger S. (Patentbl. 21. 454. DRP. 108 595. 18/1. 99.)

Richard Zsigmondy, Jena, *Verfahren zur Herstellung von purpur-, hoch- oder rosenroten Lüsterfarben für Glas, Porzellan u. dgl.* Zur Herst. von purpur-, hoch- oder rosenroten Lüsterfarben vermischt man Goldschwefelharzlösungen, wie sie zur Herst. von Glanzgold im Handel sind, mit Lsgg. organischer Siliciumverbindungen, welche man erhält, indem man z. B. Alkohole, ätherische Öle, Harzlsgg. mit Siliciumchlorid versetzt u. nach Beendigung der unter Chlorwasserstoffabspaltung verlaufenden Reaktion den Überschufs des Siliciumchlorids durch Kochen verjagt. Statt des Siliciumchlorids können andere Siliciumhalogen- oder -oxyhalogenverbindungen, auch Siliciumchloroform, zur Vermischung verwendet werden, u. zwar aufser mit den schon erwähnten Körpern, wie AA. etc., mit solchen Ketonen, Merkaptanen, Aldehyden, additionsfähigen KW-stoffen, welche mit Siliciumchlorid u. dergl. in Rk. treten und auf die Goldharzlsgg. nicht fällend wirken. Der Kieselsäuregehalt der so erhaltenen Flüssigkeiten ist zu bestimmen und darauf die Vermischung mit Goldresinatlsg. von bekanntem Goldgehalt so vorzunehmen, dafs auf einen Gewichtsteil metallischen Goldes 0,7—5 Gewichtsteile Kieselsäure kommen. Je weniger Kieselsäure im Verhältnis zum Gold in der Mischung enthalten ist, desto tiefere Farbentöne werden erhalten. Eine häufig eintretende nachträgliche Veränderung der Farben beim Stehen an der Luft kann man durch Zusatz von Metallresinaten, z. B. Wismut-, Zink-, Barium-, Calcium-, Strontium-, Cer-, Zirkon-, Bleiresinat, zu den beschriebenen Mischungen verhindern. Wismutresinat giebt den Lüstern einen violetten Ton, die anderen Resinate verändern die Färbungen nur wenig. (Patentbl. 21. 454. DRP. 108 681. 18/10. 98.)

Oskar Beyreuther, Döhlen b. Potschappel i. S., *Schmiermittel für Glasformen.* An Stelle des beim Blasen von Hohlglaskörpern in Formen verwendeten Fettes, Rufses und dgl., wodurch das Anhaften des Glases an die Form verhindert werden soll, dient ein Schmiermittel, welches durch bis zu beliebiger Konsistenz getriebenes Kochen, von Hohlzmehl oder Korkmehl, zerkleinerten harzigen Körpern und Holzkohle in Öl gewonnen wird. Durch Zusatz von Wachs, Talg, Harz kann das flüssige bis dickflüssige Mittel zu fester Konsistenz gebracht werden. Die gröberen nach dem Kochen noch restierenden Festkörper können durch Seihen entfernt werden. (Patentbl. **21**. 497. DRP. 109196. 30/7. 99.)

Josef Winter-Pattison, Travers, Schweiz, *Heizvorrichtung für Asphaltkessel.* (Patentbl. **21**. 378. DRP. 108221. 12/11. 98.)

Wilhelm Olschewsky, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Sandstein.* Nach diesem Verf. wird das für das Löschen des Kalkes gemäfs Hauptpatent erforderliche W. nicht als solches, sondern in Form niedrig gespannten Dampfes eingeführt. Der hierdurch erzielte Vorteil besteht vornehmlich darin, dafs dem Löschen des Kalkes und der durch dieses erfolgenden Wärmeerzeugung ein Vorwärmen der Formstücke vorangeht, u. dafs ferner das Löschwasser selbst als warmes W. dem zu löschenden Kalk zugeht. (Patentbl. **21**. 423. DRP. 108245. 19/6. 98.; Zus.-Pat. zu 82785. 28/6. 94.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 868.)

Chr. Reising & Söhne, Waltershausen i. Th., *Vorrichtung zum gleichmäfsigen Auftragen von Farbpulver auf Kunststeine mittels eines mit Rüttelsieb versehenen Farbbehälters.* (Patentbl. **21**. 424. DRP. 108640. 28/3. 99.)

Thilo Neukrantz, Posen, *Kalklöschvorrichtung.* (Patentbl. **21**. 516. DRP. 108688. 23/11. 98.)

Sackett Wall Board Company, Jersey, New-Jersey, V. St. A., *Verfahren nebst Vorrichtung zum Anfeuchten oder Löschen von Cement, Kalk, Gips oder ähnlichen Stoffen.* Das zu behandelnde Material wird auf einem endlosen Transportbande durch in den mit Wasser gefüllten Trog gezogen. Hierbei findet das Löschen des Materials statt. Das Transportband wird durch eine Rolle in entsprechender Spannung gehalten. (Patentbl. **21**. 476. DRP. 108689. 14/4. 99.)

Franz Huber, Köln a/Rh., *Verfahren zur Herstellung einer Einlage für Stuckgegenstände.* Diese Einlage für Stuckgegenstände wird in der Weise hergestellt, dafs auf ein weitmaschiges Gewebe beiderseitig Faserstoffe aufgeprefst werden u. hierauf die dadurch entstandene Platte mit einer Klebstofflsg. getränkt wird. Kommt diese Einlage in der Form mit Gipsbrei in Verb., so löst sich der Klebstoff infolge der Feuchtigkeit, die Faserstoffe werden locker, und der Gips dringt in die Poren der Einlage ein, um sich innig mit derselben zu verbinden. (Patentbl. **21**. 516. DRP. 108865. 9/5. 99.)

Karl Ochs, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von porösen Körpern aus plastischem Material.* Poröse Körper für elektrolytische u. andere Zwecke aus plastischem Material werden in der Weise hergestellt, dafs das Material mit wasserlöslichen Salzen, wie Chlornatrium, Chlorkalium, Natriumsulfat etc., vermengt wird, welche vorher mit einem wasserunlöslichen, das Abbinden des plastischen Materials nicht störenden Überzug aus Paraffin, Wachs oder ähnlich wirkenden Stoffen versehen worden sind. Nach dem Abbinden der plastischen M. wird das ganze Zusatzmittel wieder entfernt, und zwar zunächst der Überzugsstoff durch Ausschmelzen oder Auslaugen mit Benzin und dann das Salz durch Auslaugen mit Wasser. (Patentbl. **21**. 516. DRP. 109362. 29/6. 98.)

Massen, plastische. **Alfred Kraus** und **Oskar Kraus**, Paris, *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse zur Aufnahme von Letternabdrücken.* Zur Herst. der plastischen M., welche zur Aufnahme von mittels der Schreibmaschine erzeugten Letterneindrücken dienen soll, wird Modellierthon mit Bleiweifs und einer geringen Menge Gips gemischt. Zur Verzögerung der Erhärtung des Gipses wird der M. ein Zusatz von Eibischwurzelpulver gegeben. In bestimmten Fällen wird der M. auch noch Kalk, Chamottepulver, Kokspulver u. dgl. zugefügt. (Patentbl. **21**. 457. DRP. 108839. 25/2. 99.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **Eduard Blafs**, Essen a. d. Ruhr, *Verfahren zur Erzeugung stickstoffarmer Heizgase aus kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen.* Das Verf., bei dem die erzeugten Gase mehrmals über den Koks und den kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoff geleitet werden, ist dadurch gekennzeichnet, dafs zum Umtrieb der Gase ein Ventilator benutzt wird, so dafs auch nach dem Abstellen des Wasserdampfes eine weitere Zirkulation der Gase aufrecht erhalten werden kann. Man kann so den gesamten für das Verfahren erforderlichen Koks durch Verkokung des frischen Brennmaterials erzeugen unter gleichzeitiger Gewinnung, bezw. Überführung der Destillationsprodd. in Wassergas oder Mischgas (Gemisch von Wassergas und Leuchtgas).

Will man noch Teer u. Ammoniak gewinnen, so wird das mit den Erzeugnissen der Destillation beladene Gas durch einen Teer- und Ammoniakabscheider geführt, ehe es mit Wasserdampf gemischt oder für sich durch die glühende Kokssäule getrieben, bezw. zur Verbrauchsstelle abgeführt wird. (Patentbl. **21.** 404. DRP. 108 336. 14/10. 97.)

G. Zschocke, Kaiserslautern, *Auswechselbarer Einsatz für Gasreiniger.* (Patentbl. **21.** 404. DRP. 108 469. 31/7. 98.)

Wilhelm Klinger, Berlin, *Platinplattierter Zünddraht für chemische Gasselbstzünder.* An Stelle der Platinzünddrähte bei chemischen Gasselbstzündern lassen sich mit derselben Wirkung auch billigere Metalle verwenden, wie Kobalt, Nickel, Stahl etc., wenn diese mit Platin plattiert werden. (Patentbl. **21.** 451. DRP. 108 600. 30/6. 98.)

H. Kerrinnes, Tilsit, *Torfverarbeitungsmaschine.* (Patentbl. **21.** 432. DRP. 108 631. 5/10. 98.; Zus.-Pat. zu 104 745. 16/2. 98.; vgl. C. **99.** II. 1005.)

Viktor Loos und **Georg Ottermann & Co.**, Wien, *Verfahren und Apparat zur Erzeugung von Heiz- und Leuchtgas aus organischen Abfällen und fossilen Brennstoffen.* Die organischen Abfallstoffe der Industrie, sowie Strafsenkehricht sind für den Zweck der Gasgewinnung minderwertige Materialien. Besonders Kehricht giebt nach Abzug des Wasserdampfes zuweilen nur eine Ausbeute von 6 % brennbarer Gase, jedoch nicht höher als 30 % im günstigsten Falle. Auch Schwelöfen sowie der Wassergasapparat von Strache ergaben schlechte Resultate. Im Gegensatz hierzu liefert das vorliegende Verf. aus Kehricht ein Gas, das nicht mehr Stickstoff und Kohlensäure enthält wie gewöhnliches Leuchtgas und ohne Carburierung leuchtet. Darnach wird ein minderwertiges Material mit einem höherwertigen Material (Kohle, fossile Brennstoffe) derart kombiniert, dafs die beiden Materialien vollständig getrennt erhitzt werden, und dafs das minderwertige vor der Destillation durch das reichere Material, bezw. durch dessen Destillationsprodd. (Teer) angereichert wird.

Man destilliert zunächst die Kohle und leitet die Dämpfe über den Kehricht, dessen lockeres Gefüge eine rasche, vollständige Flächenkondensation der Dämpfe gestattet. Der Kehricht wird vorher, um die saueren Teerbestandteile zu binden, mit den Rückständen der Acetylengaserzeugung oder auch mit Ätzkalk und Koks vermischt. Die Destillation des so vorbereiteten Kehrichts wird nun in zwei scharf getrennten Stufen vorgenommen. Zunächst wird er bei 120° etwa 30 Min. erhitzt; es entweichen W., Ammoniak, ungefähr die Hälfte der Kohlensäure u. geringe Menge leichter Teeröle, dagegen sehr wenig permanente Kohlenwasserstoffe und die schwer verdampfbaren oder an Kalk gebundenen Teere. Auf die erste Stufe folgt die zweite Destillation bei ungefähr 500°. Das Destillationsgut wird zu diesem Zwecke in einem erhitzten Generator entleert, wo es 30 Min. lang Teerdämpfe u. permanente Kohlenwasserstoffe entwickelt. Die Destillationsprodd. der ersten Stufe werden über hochglühende Kohlen geleitet und so auf bekannte Art in Wassergas übergeführt. Die Prodd. der zweiten Stufe werden alsdann über die abgekühlten Kohlen geleitet, wodurch die Teerdämpfe in permanente Kohlenwasserstoffe verwandelt werden, die hauptsächlich die hohe Leuchtkraft des Gases der zweiten Dest. bedingen. Da ferner bei dieser zweiten Vergasung noch Kohlensäure sich entwickelt, der an Kalk jedoch gebundene Teer langsamer frei wird, so verbleibt im Destillationsgut ein gröfserer Teil des zugesetzten Kalkes als Ätzkalk. Die sich entwickelnde Kohlensäure mufs durch den Reiniger entfernt werden. Tritt nun die letzte Destillationsstufe ein, so ist das Gut bezüglich seiner organischen Bestandteile derart erschöpft, dafs die zugeführte Wärme nicht mehr zur Fortführung der Dest. des Kehrichts benutzt wird.

Es steigert sich daher die Temperatur des anorganischen Rückstandes derart, daſs endlich noch eine Gasentwickelung aus dem innigen Gemisch von Kalk und Koks stattfindet nach der Gleichung:

$$Ca(HO)_2 + C + H_2O = CaCO_3 + 2H_2.$$

Diese Gasentwickelung setzt eine sehr innige Mischung von Kalk und Kohle voraus, wie sie beim Rückstande der Acetylengasentwickelung gegeben ist. (Patentbl. **21.** 495. DRP. 108 780. 2/7. 98.)

Ernst Eckstein, Fulda, z. Z. Würzburg, *Verfahren zur Erhöhung der Leuchtkraft von Brennölen.* Petroleum oder eine Mischung von Petroleum u. Rüböl erhält nach erfolgter Klärung einen Zusatz von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Phosphor. (Patentbl. **21.** 449. DRP. 108 781. 28/1. 99.)

John Bowing, Tilbury, Essex, England, *Apparat zum Verkoken.* (Patentbl. **21.** 482. DRP. 108 788. 1/1. 98.)

Friedrich August Schütz, Bremen, *Verfahren zur Herstellung einer zum Tränken von Holzmehl u. dergl. dienenden Masse für Feueranzünder.* Man schmilzt Fett animalischer oder vegetabilischer Herkunft unter Zusatz von Wachs im Verhältnis von 6 : 1, im Ganzen $1^3/_4$ l, und gieſst dann in die heiſse Fl. $^1/_2$ l Petroleum, rührt um und läſst die M. erkalten. Sodann wird die homogene Substanz nochmals erhitzt und wiederum mit $^1/_2$ l Petroleum versetzt. Noch h. läſst man die Fl. durch eine Koks- oder Holzkohlenschicht sickern, erhitzt das Filtrat nochmals u. gieſst die M. noch einmal durch ein Filter. (Patentbl. **21.** 482. DRP. 109 050. 6/4. 99.)

Otto Boettcher, Charlottenburg, *Acetylenentwickler mit im Boden des Carbidbehälters angebrachtem Wasserzufluſsventil.* (Patentbl. **21.** 403. DRP. 107 782. 16/3. 99.)

Leroy S. Buffington, Minneapolis, Minnesota, *Carbidpatrone für Acetylenentwickler.* In eine fest verschlossene und mit Einlaſslöchern für das W. versehene Metallhülse ist eine innere, das Calciumcarbid umschlieſsende Hülse in der Form eines Prismas oder einer Röhre, oder es sind schalenartig gestaltete Bodenstücke u. dgl. eindrückbare Formen derart eingesetzt, daſs die Carbidfüllung in der Patrone vollständig fest eingepackt u. gegen Schüttelwirkungen geschützt ist, während diese Umhüllungen bei der Zersetzung des Calciumcarbids und seiner hiermit verbundenen Ausdehnung gegen die Wandungen der festen Patrone gedrückt werden. (Patentbl. **21.** 403. DRP. 107 936. 4/5. 99.)

Hans Berger, Berlin, *Vorrichtung zur vom Verbrauch unabhängigen Erzeugung und Aufspeicherung von Acetylen.* (Patentbl. **21.** 403. DRP. 108 067. 18/3. 98.)

Max Strakosch u. **Franz Schmid**, Wien, *Acetylenentwickler mit Ausstoſsvorrichtung.* (Patentbl. **21.** 403. DRP. 108 076. 26/3. 99.)

Julius Schülke, Berlin, *Acetylenentwickler.* (Patentbl. **21.** 451. DRP. 108 132. 7/10. 97.)

Allgemeine Acetylen-Gesellschaft Prometheus, G. m. b. H., Leipzig, *Acetylenentwickler.* (Patentbl. **21.** 404. DRP. 108 198. 13/10. 98.)

Carl Petersen, Hamburg, *Kippbarer Acetylenentwickler mit als Gashahn ausgebildetem Drehzapfen.* (Patentbl. **21.** 451. DRP. 108 260. 21/10. 98.)

W. Saſsmann, Kleinbremen, *Carbidzuführungsvorrichtung für Acetylenentwickler.* (Patentbl. **21.** 365. DRP. 108 378. 6/12. 98.)

Friedrich Schüler, Oggersheim, *Acetylenentwickler mit Einführungsrohr an der Tauchglocke.* (Patentbl. **21.** 494. DRP. 108 379. 24/3. 99.)

Hugo Hanisch, Breslau, *Acetylenentwickler.* (Patentbl. **21.** 404. DRP. 108 430. 16/1. 98.)

Hans von Krohn, Berlin, *Carbidzuführungsvorrichtung für Acetylenentwickler.* (Patentbl. **21** 404. DRP. 108 454. 24/11. 98.)

R. A. Kraus, Köln a. Rh., *Acetylenentwickler mit dem Wasser sich entgegen bewegendem Carbidbehälter*. (Patentbl. **21**. 494. DRP. 108470. 11/5. 99.)

Oscar Regel, Halle a. S., *Verfahren zur Entwickelung luftfreien Acetylens*. Um die Luft aus Acetylenentwicklern vor der Inbetriebsetzung zu entfernen, wird eine Luftpumpe durch ein Saugrohr, das einen Verschlufshahn hat, mit dem Entwickler in Verb. gebracht. Ist der Gaserzeuger mit frischem Carbid versehen und fest verschlossen, so wird der Hahn des Verbindungsrohres geöffnet und die in dem Entwickler eingeschlossene Luft mittels der Luftpumpe ausgepumpt. (Patentbl. **21**. 404. DRP. 108481. 3/4. 98.)

Rudolf Kühn, Rorschach, Schweiz, *Acetylenapparat mit gemeinsamem Abschlufs des Carbidbehälters und des Entwicklers*. (Patentbl. **21**. 451. DRP. 108554. 13/3. 98.)

Gesellschaft für Heiz- und Beleuchtungswesen m. b. H., Heilbronn a. N., *Vorrichtung zur Carbidzuführung an Acetylenentwicklern*. (Patentbl. **21**. 451. DRP. 108594. 25/12. 97.)

John Howard Rofs, Aston, Engl., *Carbidzuführungsrohr für Acetylenentwickler*. (Patentbl. **21**. 451. DRP. 108635. 20/8. 98.)

Otto Ernst und **Alfred Philips**, Höchst a. M., *Reinigungsmasse für Acetylen*. Die M. wird in der Weise erhalten, dafs gewöhnlicher Chlorkalk unter Zusatz von gelöschtem Kalk und Chlorcalcium oder statt letzterem von anderen in der Hitze unter Krystallwasserabgabe calcinierenden Substanzen mit W. zu einem dicken Brei verrührt und dann scharf getrocknet wird bei einer Temperatur, die genügt, um mindestens einen Teil des Krystallwassers zu entfernen, ohne dafs dabei der Chlorkalk zersetzt wird. Diese Zusätze zum Chlorkalk haben nicht nur den Zweck, der M. die für gute Ausnutzung geeignete poröse Beschaffenheit zu geben, sondern sie nehmen auch an der Reinigung des Acetylens Teil; Kalkhydrat nimmt energisch Schwefelwasserstoff auf und würde, falls durch nicht vorauszusehende Umstände freies Chlor auftreten sollte, auch dieses binden können; Chlorcalcium z. B. aber ist ein gutes Absorptionsmittel für Ammoniakgas. (Patentbl. **21**. 495. DRP. 108973. 26/1. 99.)

Alfred Molet, Buenos-Ayres, *Acetylenerzeuger mit Rüttelvorrichtung*. (Patentbl. **21**. 495. DRP. 109007. 13/10. 97.)

Leder. **Hans Rudolf Diehl**, Frankfurt a. M. und **August Diehl**, Metz, *Einrichtung an Bottichen zum Äschern und Gerben von Häuten*. (Patentbl. **21**. 404. DRP. 108154. 21/6. 98.; Zus.-Pat. zu 76920. 23/10. 93.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. R. 951.)

Papier. **Julius Post**, Hamburg, *Verfahren zum Tränken von Papier*. Das Tränkungsmittel läfst man unter Anwendung des Vakuums oder besonderen Druckes oder auch beider Methoden nach einander in Papier eindringen, nachdem dieses unter einem starken Druck aufgewickelt worden ist. Das Papier kann somit die Tränkflüssigkeit nur nach Mafsgabe seiner jeweiligen bei dem Wickeln der Rolle erreichten Porosität aufnehmen. (Patentbl. **21**. 467. DRP. 108704. 16/12. 97.)

Gespinstfasern. **Charles O'Brien** und **James Shearer**, Dundee, *Verfahren zur Verbesserung der Färbung von Jutefaser*. Die Jute wird in ein Bad aus 800 Gewichtsteilen W. und 1 Gewichtsteil 50%ig. Phosphorsäure eingetaucht, bis sie sich vollständig gesättigt hat, wozu eine Zeitdauer von 1—2 Minuten ausreichend ist; nach dieser Zeit hat die Jute eine hellere und reinere Färbung angenommen. Darauf wird die Jute in geeigneter Weise, am besten in freier Luft, getrocknet. Statt die Jute einzutauchen, kann man sie mit der verd. Phosphorsäurelösung besprengen oder bespritzen. Diese Arbeit kann vorgenommen werden, während die Jute geschichtet liegt oder der Behandlung durch eine Quetschmaschine oder eine Krempelmaschine, bezw. einer anderen ähnlichen bekannten Einrichtung unterliegt. Eine Beeinträchtigung der Festigkeit der Faser findet nicht statt. (Patentbl. **21**. 405. DRP. 106517. 10/4. 97.)

Charles Henry Stearn, Westminster, *Verfahren zur Herstellung von Fäden*,

Bogen, Films u. dgl. aus Viscose. Das Verfahren besteht darin, daſs das nach dem Patent 70999 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** R. 999) erhältliche, als Viscose oder Viscoid bekannte Cellulosederivat in W. gel. und durch enge Öffnungen in ein Chlorammoniumbad gespritzt wird. Die erhaltenen Fäden können sofort verzwirnt oder aufgespult werden. Durch Ausspritzen aus engen Schlitzen erhält man Bogen oder Films, die sich zum Schreiben oder Drucken, sowie für photographische u. kinematographische Zwecke verwenden lassen. (Patentbl. **21.** 452. DRP. 108511. 18/10. 98.)

Emile Roussel und **Désiré Lefebvre**, Roubaix, Frankreich, *Verfahren zum Entkletten von Wolle in Form von Wickeln oder Spulen.* Bisher wurde Wolle mit der zur Carbonisierung nötigen S. getränkt, wenn sie in Form von Bändern oder Vlieſsen die Krempel oder andere Vorbereitungsmaschinen verlassen hatte. Hierbei liegt die Gefahr nahe, daſs sich die Fasern, wenn der Flor die Walzen passiert, verwirren oder verfilzen. So lange der Flor während des Prozesses der Reinigung noch irgend eine Bewegung vollführt, läſst sich diese Gefahr nicht beseitigen, so daſs bei allen derartigen Verf. die Reinigung nie eine ganz vollkommene werden kann. Nach vorliegender Erfindung wird die Wolle, wenn sie von der Krempelwalze oder anderen vorbereitenden Maschinen kommt, als Vlieſs zu Wickeln oder Spulen aufgerollt, in dieser Form unter Vermeidung von Bewegung in ein Säurebad eingetaucht und nach beendeter Durchtränkung in Form von Strängen getrocknet und durch Spülen in k. W. entsäuert. (Patentbl. **21.** 495. DRP. 109323. 21/7. 98.)

Fette und Öle. **Georg Klingenberg**, Charlottenburg, *Ölfiltrierapparat.* (Patentbl. **21.** 449. DRP. 108553. 2/9. 98.)

Aktiebolaget Göteborgs Oljeraffineri, Göteborg, Schweden, *Verfahren zum Reinigen von Ölen.* Die mit Alkalihydrat und Glycerin vermischten Öle werden unter Umrühren auf 100° erhitzt, wobei feste, neutrale Seifen abgeschieden werden, welche zu Boden sinken, sobald das Rühren aufhört. Das so gereinigte Öl läſst sich nun leicht filtrieren. Bei billigen Ölen, deren Neutralfett bei der Verseifung reichliche Mengen Glycerin ausscheidet, werden die Öle mit so viel Alkalihydrat vermischt, daſs bei der Verseifung Glycerin in einer Menge von wenigstens 5% des Gewichtes der abgeschiedenen Seifen frei gemacht wird, worauf man die Mischung unter Umrühren bis auf 100° erhitzt. (Patentbl. **21.** 399. DRP. 108671. 3/8. 98.)

Nahrungsmittel. **Rob. Lehmann**, Camburg a. S., *Verfahren zur Entbitterung von Lupinen und zur Entfernung des in ihnen enthaltenen Giftes.* Die Lupinen werden der Wirkung der aus den Verdampfern oder Verkochern der Rübenzuckerindustrie austretenden Brüden ausgesetzt oder aber mit den kondensierten Brüden behandelt und hierauf mit W. ausgelangt. Zu diesem Zweck wird ein die Lupinen aufnehmender Behälter zwischen den Verdampfern oder Verkochern und der Vakuumpumpe eingeschaltet. (Patentbl. **21.** 416. DRP. 107869. 3/8. 98.)

Friedrich Bartelt, Frankfurt a. M., *Apparat zum luftfreien Abfüllen von Mineralwasser.* (Patentbl. **21.** 466. DRP. 107982. 19/4. 98.)

Krug und **Wehmer**, Magdeburg-Sudenburg, *Verfahren zur Herstellung von Senfgélée.* Senfsaat wird mit schwachem Essig unter Beimischung von Gewürzen zu einem Brei gemahlen u. mit in Essig aufgekochter Gelatine vermischt. (Patentbl. **21.** 373. DRP. 108340. 4/6. 99.)

Alexander Classen, Aachen, *Verfahren zur Überführung von in Wasser unlöslichen Eiweiſskörpern in eine sehr fein verteilte Form.* Die in W. suspendierten Eiweiſskörper werden durch Zusatz geringer Mengen Essigsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Oxalsäure oder anorganischer oder organischer Verbb. dieser Säuren in einen emulsionsartigen Zustand übergeführt, welcher durch Erhitzung noch erhöht werden kann, und der selbst nach längerem Stehen nicht aufhört. Beim Eingieſsen dieser Emulsion erhält man die Eiweiſskörper in Form eines flockigen Niederschlages, wobei die Abscheidung durch Zusatz von Kochsalz oder anderen Salzen noch beschleunigt werden kann. (Patentbl. **21.** 373. DRP. 108401. 1/7. 98.)

Hans Wegener, Mainleus, *Verfahren zur Verwertung von Hefe für Nahrungs- und Genuſszwecke.* Hefe wird gewaschen, entwässert und getrocknet und in diesem

Zustand als ein jeden Geruch und Geschmack leicht bindendes Mittel verwendet. (Patentbl. 21. 466. DRP. 108707. 21/6. 98.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Albumosen.* Eiweifsstoffe aller Art werden bei Temperaturen von 90 bis 105° mit wss. Lsgg. organischer Säuren behandelt, welche nicht unter 2 °/₀ und nicht wesentlich mehr als 4 °/₀ S. enthalten. (Patentbl. 21. 466. DRP. 108880. 11/1. 98.)

Gärungsgewerbe. **Bernh. Fischer**, Mannheim, *Vorrichtung zum Wenden, Lüften und Darren von Malz.* (Patentbl. 21. 353. DRP. 107499. 14/3. 99.)

Raoul Morel de Tangry, Antwerpen, *Verfahren zum Altern alkoholischer Flüssigkeiten.* (Patentbl. 21. 430. DRP. 108063. 29/12. 97.)

Moritz Fuhrmann, Brünn, *Verfahren zur Reinigung von Melasse zum Zweck ihrer Verwendung bei der Prefshefeerzeugung.* Melasse beliebiger, d. i. neutraler, alkal. oder auch saurer Rk. wird zwecks ihrer Benutzung zur Prefshefefabrikation in beliebig verd. Zustand zweckmäfsig bei einer Temperatur von 70° mit Alaun behandelt. Der Alaun hat die Eigenschaft, alle in der Melasse enthaltenen organischen Fremdstoffe und insbesondere die Eiweifsstoffe zu fällen und zugleich die Melasse geruchfrei zu machen. (Patentbl. 21. 353. DRP. 108334. 6/8. 98.)

Zucker, Stärke. **Richard Luhn**, Haspe i. W., *Montejus oder Saftheber mit Druck- und Flüssigkeitsregulierung.* (Patentbl. 21. 478. DRP. 108155. 1/3. 98.)

Bromberger Schnitzelmesserfabrik, G. m. b. H., Bromberg-Prinzenthal, *Schnitzelpresse mit gesonderter Wasserabführung aus in der Prefsspindel und am Prefsmantel angeordneten Wasserkammern.* (Patentbl. 21. 518. DRP. 109054. 24/3. 99.)

Richard Oppel, Frose i. A., *Neuerung beim Pressen von Stärketafeln und -würfeln.* Die in der Zentrifuge abgeschleuderte, noch etwa 20 °/₀ W. enthaltende Stärke wird mit Staubzucker vermengt, kurze Zeit gelinde getrocknet und in die Form von Tafeln oder Würfeln unter starkem Druck geprefst. Der sich leicht lösende Zucker erhöht die Zerteilbarkeit der Stärketafeln oder -würfel im Wasser. (Patentbl. 21. 482. DRP. 109200. 23/2. 99.)

Sprengstoffe, Sprengen, Zündwaren. **Emil Callenberg**, Haltern i. W., *Verfahren zur Darstellung von Sprengstoffen.* Um das rasche Verderben von sogen. Sicherheitssprengstoffen beim Lagern und sonstige Mängel, die sich bei der Herstellung derselben ergeben haben, zu verhüten, wird den Nitrokörpern oder Salpersäureestern allein oder den Mischungen derselben mit anderen Stoffen, wie z. B. Nitroglycerin mit Bittersalz und Kalisalpeter, Terpentinöl zugesetzt. (Patentbl. 21. 378. DRP. 108402. 22/10. 98.)

Sören Lemvig Fog und **Aage Georg Kirschner**, Kopenhagen, *Verfahren zur Herstellung von Zündhölzern.* Bei der Herstellung von Zündhölzern ohne Kopf werden die chlorsauren Salze, welche sich nicht zur Herstellung solcher Zündhölzer eignen, da dieselben verpuffen, ohne das Holz zu entzünden, durch die bromsauren Salze, mit deren Lsg. die Hölzchen imprägniert werden, ersetzt. (Patentbl. 21. 378. DRP. 108403. 19/3. 99.)

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges. Coswig i. A., Wittenberg, *Sprengkapsel aus durchsichtigem, bezw. durchscheinendem Material.* Durch Anwendung der neuen Sprengkapsel soll eine möglichst gleichmäfsige Detonation der Sprengladung ihrer ganzen Länge nach und dadurch eine möglichst vollkommene Wirkung derselben erzielt werden. Um dies zu erreichen, wird der Sprengkapsel im Gegensatz zu den früheren Zündhütchen eine solche Länge gegeben, dafs die Sprengladung fast in ihrer ganzen Ausdehnung von derselben durchdrungen wird, wobei die Schwierigkeit der Füllung solch langer Kapseln mit dem üblichen Knallsatz dadurch vermieden wird, dafs man dieselbe aus durchsichtigem Material wie Leimgelatine, Celluloid, Nitrocellulose mit oder ohne Zugabe von Nitroglycerin oder anderen als Sprengstoff wirkenden Substanzen, herstellt, so dafs gleichzeitig die bisher wirkungslose Hülle aus Metall durch eine selbst explosive Substanz ersetzt wird. (Patentbl. 21. 476. DRP. 108708. 7/5. 98.)

Reproduktion. **Société d'Edition Artistique**, Porchefontaine, Seine et Oise, *Zinkplatte für Druckereizwecke.* Die Erfindung betrifft die Verwendung von Zinkplatten, die mit einem Überzug von elektrolytisch niedergeschlagenem Zink überzogen sind, für Druckereizwecke. Solche Platten sollen ein besseres Korn haben, als gewöhnliche. (Patentbl. **21.** 437. DRP. 108942. 7/3. 99.)

Jos. Scholz, Mainz, *Verfahren zur Herstellung von reliefartig wirkenden Druckbildern.* Man macht von einem Original eine Druckplatte, die das Positiv, und eine zweite Druckplatte, die das Negativ des Originals darstellt. Hierauf druckt man diese zwei Platten, jede mit einer verschiedenen Farbe, z. B. das Positiv schwarz und das Negativ rötlich, nach einander auf einen hellen Druckbogen (Papier, Blech, Celluloid etc.), und zwar so, dafs die Abdrucke nicht genau auf einander passen, d. h. die dunkeln Teile des Negativs nicht genau in die hellen des Positiv fallen. Die Ungenauigkeit des Passens darf jedoch nur sehr gering sein. Infolge dieses absichtlich ungenauen Passens bleiben zwischen dem Positiv- und Negativdruck dünne Linien ausgespart, welche den Anschein erwecken, als ob die Zeichnung plastisch hervorträte. (Patentbl. **21.** 486. DRP. 109304. 1/7. 99.)

Elektrochemie. **Siemens & Halske**, Aktiengesellschaft, Berlin, *Galvanische Batterie mit flüssigkeitsdichtem, den Abzug von Gasen durch den Depolarisator zulassendem Verschlufs.* (Patentbl. **21.** 396. DRP. 108252. 16/11. 98.)

Henry Blumenberg jr., Wakefield, V. St. A., *Erregerflüssigkeit für galvanische Batterien.* Die Erregerfl. besteht aus einem Chlorat und einem Bisulfat eines Alkalimetalles. Dieselbe liefert eine gute depolarisierende Wirkung, erhöht die elektromotorische Kraft und verringert, da freie Schwefelsäure in ihr nicht vorhanden ist, den Zinkverbrauch. (Patentbl. **21.** 490. DRP. 108448. 12/10. 98.)

v. d. Poppenburg's Elemente und Akkumulatoren, Wilde & **Co.**, Hamburg, *Sammlerelektrode.* (Patentbl. **21.** 490. DRP. 108632. 16/11. 98.)

Ernst Andreas, Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden.* Die Oberfläche der Bleiplatten wird mittels einer Feilenhaumaschine aufgerauht, um mit Vergröfserung der wirksamen Oberfläche durch die schräg in die Platte eingreifenden Vertiefungen einen guten Halt für die wirksame M. zu schaffen. (Patentbl. **21.** 445. DRP. 108921. 19/3. 99.)

Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Hydrawerk, Berlin, *Galvanisches Element mit zwei konzentrischen Zinkcylindern.* (Patentbl. **21.** 491. DRP. 108964. 5/8. 98.)

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co., Winkel, Rheingau, *Füllmasse zum Aufsaugen des Elektrolyten bei galvanischen Primär- und Sekundärbatterien.* Zwischen die Elektroden wird *Factis*, das zuvor mit dem Elektrolyten getränkt oder, wenn der Elektrolyt in Pulverform eingebracht wird, mit demselben vermischt ist, eingestampft. Den bisher benutzten Aufsaugestoffen gegenüber zeichnet sich Factis zugleich durch hohe Widerstandsfähigkeit und grofse Elastizität aus. (Patentbl. **21.** 491. DRP. 109016. 5/2. 99.)

Pharmazeutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glühkörpern.* Zur Herstellung von elektrischen Glühkörpern wird auf einem Glaskörper (Stäbchen, Röhrchen, Plättchen) mittels eines Edelmetallpräparates ein dünner Überzug von hochschmelzendem Metall oder Metallen der Platingruppe (Rhodium, Ruthenium, Osmium etc.) durch Verglühen hergestellt. Hierauf wird der Glaskörper in bekannter Weise mittels Flufs- oder Salzsäure entfernt und schliefslich ein zweiter aus den Oxyden der leuchtenden Metalle (Thor, Lanthan, Didym, Cer, Erbium, Zirkon etc.) bestehender Überzug mittels Lüsterpräparates ebenfalls durch Brennen auf den ersten aufgebracht. (Patentbl. **21.** 397. DRP. 108506. 3/8. 98.)

Pharmazeutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glühkörpern aus Magnesia oder alkalischen Erden mit einer leitenden Seele aus Metall.* Zur Herstellung von elektrischen Glühkörpern werden aus Kalk, Baryt, Strontian oder Magnesia kleine Cylinder geformt und deren Innenwandungen durch Auftragen von Edelmetallpräparaten oder Lüster-

präparaten von Metallen der Platingruppe und Einbrennen mit einer dünnen Metallschicht überzogen. (Patentbl. **21.** 445. DRP. 108972. 18/11. 98.)

Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung elektrischer Widerstände oder Heizkörper zum Anregen von Leuchtkörpern aus Leitern zweiter Klasse.* Zur Herstellung elektrischer Widerstände oder Heizkörper werden Metalloxyde, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht leiten, wie Eisen-, Mangan-. Nickel-, Kobalt-, Chrom-, Zink- und Titanoxyd, oder deren Gemische beliebig geformt und geglüht, so dafs sie stark sintern und hierdurch schon bei gewöhnlicher Temperatur leitend werden. (Patentbl. **21.** 491. DRP. 109069. 5/4. 99.)

Albert Tomlinson Wright, Liverpool, *Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode.* Die Neuerung bezieht sich auf eine vorteilhaftere Anordnung der zur Durchmischung des Quecksilbers dienenden Bodenrippen, so dafs sie etwas von der radialen Richtung im Sinne der Drehrichtung des Gefäfses abweichen. (Patentbl. **21.** 386. DRP. 108127. 23/7. 98.; Zus.-Pat. zu 102774. 8/11. 96.; vgl. C. **99.** II. 80.)

John Landin, Stockholm, *Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid.* Die Darstellung von Calciumcarbid ist dadurch gekennzeichnet, dafs dem Gemisch aus Kalk (Oxyd oder Carbonat) und Kohle oder kohlenstoffhaltigem Material Chlor- oder Fluorcalcium beigegeben wird. Die calciumhaltigen, flufsbildenden Mittel bewirken leichtere Schmelzbarkeit und gute Homogenität der M. und erleichtern auch den Eintritt der Rk. Schon ein geringer Zusatz der Flufsmittel ruft eine günstige Wirkung hervor. Die Carbidbildung geschieht in allen Fällen durch die Einführung der mit dem Flufsmittel versetzten Mischung mit oder ohne Vorwärmung in den elektrischen Bogen. (Patentbl. **21.** 388. DRP. 108548. 21/4. 97.)

Hermann Schulze, Bernburg, *Verfahren und Apparat zur Regeneration von Baryt und Strontian.* Das Verf., Bariumoxyd und Strontiumoxyd aus kohlensaurem Baryt, bezw. kohlensaurem Strontian darzustellen, besteht darin, dafs das zu zersetzende Carbonat trocken oder feucht in einem geschlossenen Behälter mittels in demselben angeordneter Elektroden durch den elektrischen Strom geschmolzen und unter Mitwirkung des eventuell entwickelten Dampfes zers. und unter Luftabschlufs zu einer gleichmäfsigen M. verwandelt wird, während die sich bildenden Gase aufgefangen werden. (Patentbl. **21.** 433. DRP. 108599. 21/1. 99.)

Compagnie Electro-Métallurgique des Procédés Gin et Leleur, Paris, *Behandlung von Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Blei- und Silbererzen im elektrischen Ofen.* In einem elektrischen Ofen sind die Elektroden aus einem solchen Metall gebildet, dessen Verbindungswärme mit den Metalloiden gröfser ist als die der in dem Erze enthaltenen Metalle. Hier dient der Strom, der ein Gleich- oder Wechselstrom sein kann, nur zur Erzeugung einer für die Rk. nötigen Temperatur. Die Substituierung des Metalles der Elektroden vollzieht sich dann von selbst, ohne dafs der Strom einem anderen Zwecke als der Hervorrufung und Erleichterung dieser Rk. dient, und um die Stetigkeit in den Operationen zu ermöglichen. (Patentbl. **21.** 457. DRP. 108946. 24/2. 99.)

George Dexter Burton, Boston, *Verfahren zum Gerben und Färben von Häuten und Fellen unter Benutzung des elektrischen Stromes.* Die Häute werden in ein Gerbbad eingehängt, dem gleichzeitig Farbstoffe zugesetzt sind. Unter Zuhilfenahme des elektrischen Stromes werden die Häute gleichzeitig gegerbt und gefärbt. Der Farbstoff kann auch erst nach erfolgter Gerbung dem Farbbad zugesetzt werden. (Patentbl. **21.** 452. DRP. 108428. 26/10. 98.)

George Dexter Burton, Boston, *Verfahren zum schnellen Enthaaren von Häuten und Fellen mittels für diesen Zweck bekannter Chemikalien bei gleichzeitiger Anwendung des elektrischen Stromes.* Um Häute schnell zu enthaaren, werden sie in eine Lsg. von Ätzkalk gebracht, dem zweckmäfsig Schwefelarsen und in gewissen Fällen auch Alaun hinzugefügt sein kann, und der Wirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt. (Patentbl. **21.** 452. DRP. 108510. 26/10. 98.)

Schlufs der Redaktion: den 14. Mai 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 23. 6. Juni.

Anorganische Chemie.

Henri Moissan, *Bildung von Oxon bei der Zersetzung von Wasser durch Fluor.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 259—61. 20/4. — C. **99**. II. 929.) HESSE.

C. Engler, *Über Aktivierung des Sauerstoffs. (4. Mitteilung. Die Autoxydation des Terpentinöls u. einiger anderer ungesättigter Verbindungen.)* Dafs bei der Einw. des Luftsauerstoffs oder reinen Sauerstoffs auf Terpentinöl ein superoxydartiges Oxydationsprod. entsteht, dessen Sauerstoff auf Terpentinöl selbst oder andere Stoffe leicht übertragen wird, ist früher schon Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3046; C. **99**. I. 163 nachgewiesen worden. Erwiesen war aber, wenigstens für das Terpentinöl, noch nicht, dafs bei der O-Übertragung der O zur Hälfte (1 Atom) beim Autoxydator bleibt, während die andere Hälfte (1 Atom) an einen zu oxydierenden Körper abgegeben wird. Da Terpentinöl nach Aufnahme von O diesen nur langsam an andere Körper abgiebt, ihn aber rasch zu eigener innerer Oxydation verbraucht, so ist der Nachweis der hälftigen Weitergabe des O nur schwierig zu führen. Besonders bei Verwendung von Indigschwefelsäure ($^1/_{100}$ n. indigschwefelsaures Na; 1 ccm = 0,000 08 g O) hat der Vf. für den an Indigo abgegebenen O Werte gefunden, welche der Hälfte des vom Pinen absorbierten Gesamtsauerstoffs so nahe kommen, dafs daraus zu schliefsen ist, dafs von der Gesamtmenge des zuerst aufgenommenen O die Hälfte sich im aktiven Zustande befindet u. an fremde Stoffe abgegeben werden kann. Bleibt die zunächst gebildete aktive O-Verb. unter Einw. des Lichts zu lange mit dem Terpentinöl in Berührung, oder wird sie damit erwärmt, so findet innere Oxydation des Terpentinöls statt, und der aktive O verschwindet.

Verss., die superoxydartige Verb. des Pinens zu isolieren, haben immer noch keinen Erfolg gehabt. Es konnte festgestellt werden, dafs auf ein Mol. Pinen etwa 4—5 Atome O absorbiert werden; es ist daher wahrscheinlich, dafs sich das Pinen, obwohl es nur eine Doppelbindung besitzt, zunächst mit 2 Mol. O verbindet.

Ein ähnliches Verhalten gegen O, wie es für Terpentinöl schon lange bekannt ist, hat der Vf. auch bei anderen ungesättigten KW-stoffen, z. B. Amylen, bezw. Trimethyläthylen und Hexylen, beim Styrol und Cyklopentadiën, sowie insbesondere auch bei Allylverbb., (Diallyläther, Benzylallyläther) konstatiert. Verss. zur Reindarst. von Superoxyden aus ungesättigten Kohlenstoffverbb. mittels O oder Oxydationsmitteln (H_2O_2, Überschwefelsäure) sind im Gange. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1090—96. 23/4. [10/4.].) HELLE.

C. Engler, *Über Aktivierung des Sauerstoffs. (5. Mitteilung* **C. Engler** und **J. Weissberg**. *Die Vorgänge bei der Autoxydation.)* Während VAN'T HOFF annimmt (Z. physik. Ch. **16**. 411; C. **95**. I. 821), dafs bei gewissen Autoxydationsprozessen die O-Moleküle in +- und —O-Atome dissociiert sind, haben ENGLER u. WILD die Ansicht ausgesprochen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1669; C. **97**. II. 472), dafs die O-Moleküle als Ganzes sich zunächst an die aktivierende Substanz zu einer superoxydartigen Verb. anlagern, die dann leicht ein Atom O an einen anderen, für sich allein durch gewöhnlichen O nicht oxydierbaren Körper — den die Vff. „Acceptor“ zu nennen vorschlagen — abgiebt. Eine ähnliche Auffassung hat schon M. TRAUBE

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1474; C. **93**. II. 352) vertreten, nur daſs er annimmt, die Wirkung des molekularen Sauerstoffs bei Autoxydationen erfolge durch Vermittelung von W.; nach ihm ist jede Oxydation mit der B. von H_2O_2 verbunden, das als primäres Oxydationsprod. der H-Atome zweier Mol. H_2O auftritt. ENGLER und WILD nehmen dagegen an, daſs das H_2O_2 entweder als direktes Oxydationsprod. vorher im Autoxydator gebunden gewesener H-Atome auftritt oder aber durch Einw. von H_2O auf das aus dem Autoxydator gebildete Superoxyd entsteht. Neuerdings hat BACH (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 951; C. **97**. I. 1196) die Rolle der Superoxyde bei der Oxydation untersucht und ist zu einer Ansicht über den Oxydationsprozeſs gelangt, die mit derjenigen der Vff. im wesentlichen übereinstimmt.

Zur Begründung ihrer Ansicht ziehen die Vff. zahlreiche Beispiele schon längst bekannter, aber bisher nicht erklärter Oxydationswirkungen heran und zeigen, wie bei allen Autoxydationen sich zunächst immer 2 oder je 2 Atome O, also O-Moleküle anlagern, daſs sich also primär stets superoxydartige Verbb. bilden, die dann die weiteren Oxydationsprozesse bedingen. Ob sich das Superoxyd beobachten läſst oder nicht, hängt nur ab von der Geschwindigkeit, mit welcher die Superoxydbildung u. die Oxydationswirkung verlaufen; verläuft jene rascher als diese, so wird man das Superoxyd wahrnehmen, im anderen Falle entgeht es der Beobachtung. Die intermediäre B. der Superoxyde läſst sich auch dann erkennen, wenn man rasche Verbrennungen durch Temperaturerniedrigung einen langsamen Verlauf nehmen läſst (s. folgendes Ref.), so daſs das gebildete Superoxyd nicht durch die Verbrennungswärme zerlegt wird.

Aus den bisherigen Wahrnehmungen über Autoxydationsvorgänge ziehen die Vff. den Schluſs, daſs diese eine Folge der ungesättigten Natur des Autoxydators oder des Vorhandenseins labiler H-Atome in ihm sind, und unterscheiden folgende Fälle: 1. Der O lagert sich an ungesättigte Körper an und bildet Superoxyde (Triäthylphosphin, Terpentinöl, Hexylen etc.). 2. Der O vereinigt sich mit labil gebundenem Wasserstoff des Autoxydators zu H_2O_2, der dabei entstehende Rest des Autoxydators nimmt sofort ein weiteres Molekül O auf unter B. eines Superoxyds (Benzaldehyd, wahrscheinlich Palladiumwasserstoff). 3. Der O verbindet sich mit labilem Wasserstoff des Autoxydators zu H_2O_2, der Rest ist nicht weiter oxydierbar u. bleibt als solcher einzeln oder gepaart erhalten. Er kann, wie bei den kaustischen Alkalien und Erdalkalien, ebenfalls ein Superoxyd sein oder auch nicht (bei Hydroxylaminen, Phenolen, Hydrazokörpern).

In sämtlichen Fällen der Autoxydation kommt der freie O stets zu 2 Atomen, also in molekularer, wenn auch gelockerter Form zur Wirkung. Die Art der oxydierenden Wirkung des Sauerstoffs erklärt sich am einfachsten damit, daſs man das Sauerstoffmolekül als ungesättigte, Additionsprodd. bildende Verb. ansieht. Dabei bedarf die Thatsache, daſs die Oxydationswirkung häufig, z. B. beim Terpentinöl, Hexylen, Benzaldehyd, Triäthylphosphin durch das Licht beschleunigt wird, noch der Aufklärung; es erscheint immerhin noch nicht als ausgeschlossen, daſs die O-Moleküle durch Belichtung in einen aktiveren Zustand versetzt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1097—1109. 23/4. [19/1.] HELLE.

C. Engler, *Über Aktivierung des Sauerstoffs. (6. Mitteilung. Demonstration der Bildung des Wasserstoffsuperoxyds und anderer Superoxyde als Produkte direkter Oxydation.)* Das beim Verbrennen von Wasserstoff in Luft primär gebildete H_2O_2 läſst sich bequem nachweisen, wenn man die Flamme des entzündeten Wasserstoffs so auf W. leitet, daſs sie sich darauf ausbreitet; noch besser richtet man sie gegen ein nuſsgroſses Stückchen Eis, in dessen unmittelbarer Nähe man sie weiterbrennen läſst, bis fast alles Eis geschmolzen ist. Das W. zeigt dann die Rkk. des H_2O_2. In gleicher Weise läſst sich die B. des Carbonylsuperoxyds — das sich mit W. zu H_2O_2 umsetzt — beim Verbrennen von CO zeigen.

Brennt man Na und Mg in kleiner Flamme ab und giebt den Rest in W., so zeigt dieses beim Ansäuern ebenfalls H_2O_2-Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1109—11. 23/4. [19/1.].) HELLE.

E. P. Perman und **G. A. S. Atkinson**, *Die Dampfdichte von Brom bei hohen Temperaturen.* (Z. physik. Ch. **33**. 215—22. 17/4. — C. **1900**. I. 581.) BODL.

Henri Moissan, *Darstellung von Fluor durch Elektrolyse in einem Apparat aus Kupfer.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 257—58. 20/4. — C. **99**. II. 332.) HESSE.

Henri Moissan, *Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure und von Fluor auf Glas.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 261—69. 20/4. — C. **1900**. I. 89. 945.) HESSE.

Henri Moissan, *Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure dem Volum nach.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 269—72. 20/4. — C. **1900**. I. 711. 945.) HESSE.

Berthelot, *Über die Explosion des Kaliumchlorats.* (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 11—15. Mai. — C. **1900**. I. 165.) HESSE.

E. D. Campbell, *Die Thermochemie des Eisens und Stahls.* Vf. zieht seine gemeinschaftlich mit **Thompson** veröffentlichten Resultate über diesen Gegenstand (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 754; C. **97**. II. 888) zurück, da sie sich im Verlaufe einer eingehenden zweijährigen Unters. als falsch erwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 205—6. April. [24/2.] Ann Arbor. Mich.) RUFF.

L. Blum, *Vorkommen von Vanadin im luxemburgischen Hochofenbetriebe.* Die Analyse der Schlackendecke eines aus luxemburger Minetten erblasenen manganfreien Roheisens ergab folgende Zus.:

Kieselsäure	8,4 %	Schwefel	0,44%
Eisenoxydul	74,86 „	Phosphorsäure	9,94 „
Manganoxydul	3,26 „	Vanadinsäure	2,56 „

Infolge dieser Anreicherung des Vanadinsäuregehaltes der Schlackenkruste wäre diese wohl geeignet, als Ausgangsmaterial für die technische Darst. der Vanadiumverbb. zu dienen. (Stahl u. Eisen **20**. 393—94. 6/4. Sep. v. Vf.) RUFF.

Organische Chemie.

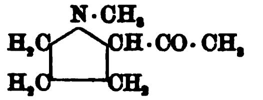
H. Labbé, *Über ein Dihydrodisulfonsäurederivat des Carvons.* Das Carvon giebt mit Natriumdisulfit keine normale Disulfitverb. Kocht man aber Carvon ca. $^3/_4$ Stdn. mit einer Natriumdisulfitlsg., welche bis zur Neutralisation der freien SO_2 mit Na_2CO_3 versetzt ist, so löst das Carvon sich vollständig auf. Durch Eindampfen der wässerigen Lsg. und mehrfaches Behandeln des Rückstandes mit absolutem A. erhält man das Na-Salz der *Carvondihydrodisulfonsäure*, $C_{10}H_{16}O_7Na_2S_2$, weifses, hygroskopisches Pulver.

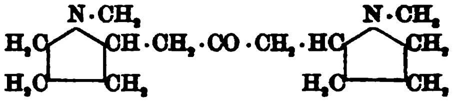
Bestimmung des Carvons. Die obige Rk. kann zur Bestimmung des Carvons in Gemischen mit KW-stoffen etc. benutzt werden. Limonen wird beim Kochen mit Natriumdisulfitlsg. nur sehr wenig angegriffen, durch die Ggw. desselben wird auch die sehr leicht erfolgende B. des obigen Dihydrodisulfonsäurederivates des Carvons nicht besonders verzögert. Zur Bestimmung des Carvons, welches mit Limonen gemischt ist, ergeben sich daher zwei Wege: 5 g des Gemisches von Carvon und Limonen werden mit 15 g der Disulfitlsg. $1^1/_2$ Stde. lang gekocht, die k. Lsg. zwei- bis dreimal mit Ä. extrahiert, der Ä. im Vakuum verdunstet und das Gewicht des nicht in Rk. getretenen Limonens bestimmt. Der Fehler beträgt meistens nicht mehr als 1%. Längere Dauer des Kochens bewirkt einen gröfseren Fehler.

Zweite Methode. Da das Carvon beim Kochen mit Natriumdisulfitlsg., welche mit Na_2CO_3 versetzt ist, quantitativ das Dihydrodisulfonsäurederivat giebt, so kann man bei Anwendung einer titrierten Lsg. aus dem Verbrauch der SO_2 die Menge des Carvons in einem Gemisch berechnen. Zur Bestimmung der Disulfitlsg. vor u. nach dem Kochen mit dem Carvongemisch wird eine $^1/_{10}$ n. Lsg. von J in KJ angewandt. Beim Kochen wird eine mit Alkalilsg. beschickte Waschflasche zur Zurückhaltung der beim Kochen entwickelten SO_2 vorgelegt. Die Resultate sind sehr genau. Reines, aus H_2S-Verb. regeneriertes Carvon ergab bei dieser Bestimmungsmethode einen Gehalt von 100,3 %, bei der Unters. von reinem Carvon des Handels wurden 97 % gefunden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 280—86. 20/4.) HESSE.

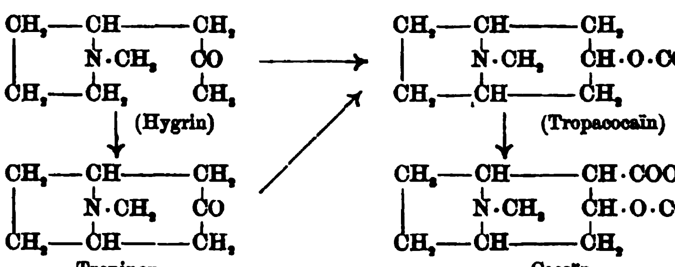
G. Blanc, *Über die Konstitution der Isolauronsäure.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. S. 906. In diesem Ref. ist infolge eines Druckfehlers bei der Formel der *α-α-Dimethyladipinsäure*, $CO_2H \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, eine CH_2-Gruppe ausgelassen worden.) Nachzutragen ist, daſs bei der Oxydation der Dihydroisolauronsäure mit HNO_3 *as. α-α-Dimethylglutarsäure*, $C_7H_{12}O_4$ = $CO_2H \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. 84—85°, und *Dimethylbernsteinsäure* entstehen. — Die früher (l. c.) beschriebene S. $C_9H_{14}O_6$ wird vom Vf. *Dimethyl-1,1-butantricarbonsäure-1,4,4* genannt. — In einer Anmerkung weist der Vf. darauf hin, daſs durch die Arbeit von NOYES die vom Vf. seit Jahren verteidigte Formel der Isolauronolsäure bestätigt worden ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 273—80. 20/4. Paris. Fakultät d. Wiss.) HESSE.

R. Willstätter, *Synthese der Hygrinsäure.* Bei der Oxydation des *Hygrins* und *Cuskhygrins*, welche Basen LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 675; C. **89**. I. 540) aus den Truxillo- und Cuskoblättern isoliert hat, und die er jetzt (briefliche Mitteilung an WILLSTÄTTER) als N-Methylpyrrolidinderivate der Formeln I. und II.

I. 

II. 

auffaſst, erhielten LIEBERMANN und KÜHLING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 411; C. **91**. I. 544) die *Hygrinsäure*, $C_6H_{11}O_2N$. Da diese S. bei der trocknen Dest. unter Abspaltung von 1 Mol.-Gew. CO_2 N-Methylpyrrolidin gab, so sprachen sie LIEBERMANN und CYBULSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 578; **29**. 2050; C. **95**. I. 1030; **96**. II. 843) als eine N-Methylpyrrolidincarbonsäure, und zwar vermutungsweise als die *α*-Carbonsäure, an. Durch die WILLSTÄTTER'sche Synthese der Hygrinsäure ist diese Vermutung jetzt als richtig erwiesen; zugleich ist ein Einblick gewonnen in den Aufbau des Cocaïns in der Pflanze, sowie in die Beziehungen der Nebenalkaloide Hygrin und Cuskhygrin zum Cocaïn und Tropacocaïn, bei welchen auch dem Tropinon eine wichtige Rolle zuzuweisen ist, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Tropinon. Cocaïn.

Nach früheren Beobachtungen von WILLSTÄTTER und v. SICHERER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1290; C. 99. I. 1276) lassen sich aus 1,4-Dibromfettsäuren durch NH_3 Pyrrolidinderivate erhalten; auf diesem Wege wurde jetzt auch die N-Methylpyrrolidin-α_1-α_1-dicarbonsäure, welche der Tropinsäure nahesteht, gewonnen und die Synthese der Hygrinsäure wie folgt erreicht: Aus *Natriummalonester*, $CHNa(COOC_2H_5)_2$, und *Trimethylenbromid*, $Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br$, läfst sich in der Kälte der *Brompropylmalonester*, $Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(COOC_2H_5)_2$ (Kp_{14}. 158—160°), erhalten und von den Nebenprodd. (Cyclobutandicarbonsäureester, Pentantetracarbonsäureester) durch fraktionierte Dest. trennen. Mit Brom reagiert der Ester in k. indifferenten Solvenzien unter Bildung des *α-δ-Dibrompropylmalonesters*, $Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr(COOC_2H_5)_2$ (Kp_{11}. 177°), der beim Erhitzen mit konz. HBr im Rohr *α-δ-Dibromvaleriansäure*, $Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot COOH$, liefert. — Die Umsetzung des α-δ-Dibrompropylmalonesters mit NH_3 und Aminen führt unter gleichen Bedingungen zu verschiedenen Prodd.; im ersteren Fall bilden sich vorwiegend Pyrrolidin-, im letzteren hauptsächlich Diaminobutancarbonsäurederivate. Erhitzt man den Ester mit methylalkoh. NH_3 auf 140°, so entsteht zu $^2/_3$ der Theorie das *α_1-α_1-Pyrrolidindicarbonsäurediamid* (III.; rhombische Tafeln; F. 163°), welches sich durch Verseifen mit Salzsäure oder Barytwasser in die *Pyrrolidin-α-carbonsäure*, $C_4H_8N(COOH)$ (F. der wasserfreien Verb. 198°), umwandeln läfst. Diese S., deren gut krystallisierendes Cu-Salz die Formel $(C_5H_8O_2N)_2Cu + 2H_2O$ besitzt, und deren Äthylester den Kp_{11}. 75—76° zeigt, weist grofse Ähnlichkeit mit der Hygrinsäure auf. — Bei der Rk. zwischen dem α-δ-Dibrompropylmalonester und Methylamin entstehen nur kleine Mengen *N-Methylpyrrolidin-α_1-α_1-dicarbonsäurediäthylester*, $C_4H_6(COOC_2H_5)_2N\cdot CH_3$ (Kp_{16}. 133—135°), dagegen bildet sich zu 75% der Theorie das *N-Methyl-β-methylamino-α-piperidon-β-carbonsäuremethylamid* (IV.; monosymmetrische Prismen; F. 124°), welches wohl durch Ringschlufs unter Abspaltung von Methylamin aus dem primär entstandenen α-δ-Dimethylaminopropylmalonsäuremethylamid:

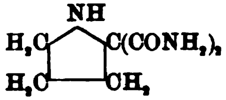
$$CH_3\cdot N\,\vdots H\vdots\,CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO\;\vdots NH\cdot CH_3\vdots)(CO\cdot NH\cdot CH_3)(NH\cdot CH_3),$$

bezw. unter Abspaltung von A. aus dem α-δ-Dimethylaminopropylmalonsäureestermethylamid:

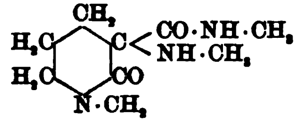
$$CH_3\cdot N\,\vdots H\vdots\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO\,\vdots OC_2H_5\vdots)(CO\cdot NH\cdot CH_3)(NH\cdot CH_3),$$

hervorgegangen ist. Bei der Verseifung mit Baryt verliert die Verb. IV. je 1 Mol.-Gew. $NH_2\cdot CH_3$ und CO_2; es entsteht eine sirupöse Substanz, welche bei 60° krystallinisch erstarrt, wahrscheinlich unter Übergang in das *N-Methyl-β-methylamino-α-piperidon* (V.), also das Laktam der α-δ-Dimethylaminovaleriansäure. — In relativ

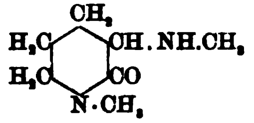
III.



IV.



V.



bester Ausbeute (15% der Theorie) kann man den *Hygrinsäureäthylester* (*N-Methylpyrrolidin-α-carbonsäureäthylester*; Kp_{18}. 77—78°) aus dem Einwirkungsprod. des Methylamins auf den α-δ-Dibrompropylmalonester erhalten, wenn man dasselbe mit Baryt verseift, esterifiziert und unter vermindertem Druck fraktioniert. Die aus dem Ester durch Verseifung mit W. gewonnene Hygrinsäure entsprach in allen Punkten den Angaben LIEBERMANN's.

Bei der *erschöpfenden Methylierung* nach A. W. HOFMANN zeigen die Carbonsäuren der Pyrrolidin- und Piperidinreihe wesentliche Unterschiede; während z. B.

von den Pyrrolidinderivaten die Tropinsäure (WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3275; C. **96**. I. 445) und von den Piperidinderivaten die Homotropinsäure (N-Methylgranatsäure PICCININI's) schon durch gelindes Erwärmen ihres Esterjodmethylates eine glatte Aufspaltung erleidet (die Rk. tritt hier also ungleich leichter ein, als beim N-Methylpiperidin- und N-Methylpyrrolidinjodmethylat), werden die Esterjodmethylate anderer Piperidinmonocarbonsäuren (vgl. die Beobachtungen WILLSTÄTTER's bei den Jodmethylaten des Arecolins und Dihydroarecolins, sowie des N-Methylpipecolinsäureesters, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 729; **29**. 389; C. **97**. I. 988; **96**. I. 755) und auch der Hygrinsäure selbst bei starkem Einkochen mit NaOH nicht in Verbb. mit offener Kette übergeführt, sondern lediglich zu den Na-Salzen der entsprechenden Carbonsäurejodmethylate verseift (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1160—66. 23/4. [9/4.] Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

R. von Walther und **J. Clemen**, *Beiträge zur Kenntnis des α-Methylketols*. Vff. geben einen Überblick über die Geschichte des *Indols* u. seiner Methylderivate. Im *α-Methylketol*, $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}{>}C\cdot CH_3$, hat sich schon nach Verss. von E. FISCHER das Methinwasserstoffatom sehr reaktionsfähig gezeigt. Vff. haben bei seiner Darst. aus Phenylhydrazin und Aceton den Kühler bei der Wasserdampfdestillation vermieden u. die Dämpfe durch einen Schlauch in einem gekühlten Kolben verdichtet. F. 59°, Kp. 268°.

Kondensationen mit Aldehyden (vgl. E. FISCHER, LIEBIG's Ann. **242**. 373). *α*-Methylketol liefert mit Formaldehyd in wenig absolutem A. beim Stehen *Methylendi-α-methylketol*, $C_{19}H_{18}N_2 = CH_2\left(\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_3)\\C_6H_4-\end{matrix}{>}NH\right)_2$. Weifses, mikrokrystallinisches Pulver aus A. von 80%. F. 230—231°. In h. W. fast unl., wl. in A., Eg., Bzl., ll. in Aceton, Ä., Chlf. — *p-Methoxybenzylidendi-α-methylketol*, $C_{26}H_{24}N_2O = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH\left(\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_3)\\C_6H_4-\end{matrix}{>}NH\right)_2$. B. Durch Anisaldehyd in absol. A. bei längerem Stehen. Schwach rot gefärbtes mikrokrystallinisches Pulver aus A. von 90%. F. 206°. In W. und Lg. fast unl., in Ä., Chlf. und Bzl. ll. — *o-Oxybenzylidendi-α-methylketol*, $C_{25}H_{22}ON_2 = HO^2\cdot C_6H_4\cdot C^1H\left(C{<}\begin{matrix}C(CH_3)\\ >NH\\ C_6H_4\end{matrix}\right)_2$. B. Durch Salicylaldehyd bei zwölfstündigem Stehen mit A. Weifses, feines Krystallpulver aus Bzl., F. 224°. In Ä., Eg., Bzl. ll., unl. oder wl. in W., Lg., Chlf. — *Isopropylbenzylidendi-α-methylketol*, $C_{28}H_{28}N_2 = (CH_3)_2\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH\left(C{<}\begin{matrix}C(CH_3)\\ >NH\\ C_6H_4\end{matrix}\right)_2$. B. Durch Cuminol in k. absol. A. Weifses, mikrokrystallinisches Pulver aus A., F. 220°. In W. und PAe. unl., in Ä., A., Eg. und Bzl. ll. Färbt sich am Licht rosa. — *p-Nitrobenzylidendi-α-methylketol*, $C_{25}H_{21}O_2N_3 = NO_2{}^4\cdot C_6H_4\cdot C^1H\left(C{<}\begin{matrix}C(CH_3)\\ >NH\\ C_6H_4\end{matrix}\right)_2$. B. Durch p-Nitrobenzaldehyd beim Kochen in A. von 96%. Lebhaft gelbes, mikrokrystallinisches Pulver aus A., F. 236°. In A., Ä., Chlf. und Bzl. ll., in W. und PAe. wl. Wird beim Reiben elektrisch. — *o-Nitrobenzylidendi-α-methylketol*, $C_{25}H_{21}O_2N_3 = NO_2{}^2\cdot C_6H_4\cdot C^1H\left(C{<}\begin{matrix}C\cdot CH_3\\ >NH\\ C_6H_4\end{matrix}\right)_2$. B. Durch o-Nitrobenzaldehyd beim Kochen in A. Gelblichweifses, mikrokrystallinisches Pulver aus A., F. 229°. In A. und Aceton ll. in W., Ä., Chlf., Bzl. und PAe. wl. — Die Einw. von Chloralhydrat auf *α*-Methylketol lieferte nur schmierige, sauer reagierende, dunkle Prodd. — *Acetessigesterdi-α-*

methylketol, $C_{24}H_{26}O_{2}N_{2} = CH_{3}\cdot C\left(C\left\langle{C\cdot CH_3 \atop C_6H_4}\right\rangle NH\right)_2 \cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen des Ketols mit überschüssigem Acetessigester. Blaßgelbes, sehr leichtes, amorphes Pulver aus verd. A., F. 158°. In A., Ä., Chlf., Eg., Bzl. ll., in W. und PAe. fast unl. — Phenylisocyanat reagiert mit α-Methylketol in der Kälte sehr langsam, in sd. A. entsteht neben einer Substanz vom F. 235° (samtartig glänzende Blättchen aus Bzl., in A. wl.) das *Anilidokohlensäurederivat des* α*-Methylketols*, $C_{16}H_{14}ON_{2} = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N\left\langle{C_6H_4 \atop C\cdot CH_3}\right\rangle CH$. Aus der alkoh. Lsg. beim Eindampfen hinterbleibend. Silberglänzende, weiße Blättchen aus Xylol, F. 170°. In W., PAe. und Lg. unl., in den anderen Mitteln ll.

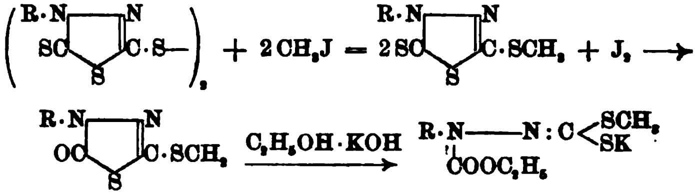
Oxydationsversuche mit sd. verd. Salpetersäure und mit Ferricyankalium ergaben keine Indolcarbonsäure, sondern ließen das α-Methylketol unverändert.

Die Darst. eines *Mononitro-α-methylketols* gelingt nur schwierig; bei den meisten Verss. entstanden viel harzige Prodd. Die Nitrierung wurde versucht mit $NaNO_3$ und konz. H_2SO_4, mit konz. HNO_3 in der Kälte, mit konz. und rauchender HNO_3, mit rauchender HNO_3 und Eg., mit HNO_3 (100%ig) u. Eg.; die besten Ausbeuten lieferte ein Gemisch von konz. H_2SO_4 und HNO_3 (100%ig) in starker Kälte unter Zusatz von etwas Harnstoff, Ausgießen in viel W., Umkrystallisieren des Produktes zuerst aus verd. A., Auflösen in Ä. und Fällen der Verunreinigungen mit PAe. — *Mononitro-α-methylketol*, $C_9H_8O_2N_2 = NO_2\cdot C_6H_3<{CH \atop NH}>C\cdot CH_3$. Derbe, goldgelbe, kurze Prismen, F. 170°. In k. W., Lg., PAe. unl., in h. W. und Bzl. wl., in A., Ä., Chlf. ll.; in k. HNO_3 fast unl., in h. HNO_3 ll. — *Methylendimononitro-α-methylketol*, $C_{19}H_{16}O_4N_4 = CH_2\left(C\left\langle{C\cdot CH_3 \atop C_6H_3(NO_2)}\right\rangle NH\right)_2$. B. Aus Mononitromethylketon und Formaldehyd und sd. A. Goldgelbes, mikrokrystallinisches Pulver aus Ä., F. 131°. In k. W. wl., in h. W. ll., scheidet sich beim Erkalten in Nadeln ab. In Eg., A., Chlf., Bzl. ll.; in Ä. wl., in PAe. unl. — *Benzylidendimononitro-α-methylketol*, $C_{25}H_{20}O_4N_4 = C_6H_5\cdot CH\left(C\left\langle{C\cdot CH_3 \atop C_6H_3(NO_2)}\right\rangle NH\right)_2$. B. Aus dem Nitromethylketol u. Benzaldehyd beim Erhitzen im Wasserbade. Gelbe Mikrokrystalle aus A., F. 291°. In W., Ä., PAe. unl., in konz. Mineralsäuren fast unl., in A., Chlf., Bzl. l. — *Dinitro-α-methylketol*, $C_9H_7O_4N_3 = (NO_2)_2\cdot C_6H_2<{CH \atop NH}>C\cdot CH_3$ (vergl. C. ZATTO, Atti R. Accad. dei Lincei Roma **89**. I. 376). B. Durch Erwärmen des Ketols mit HNO_3 (D. 1,38) bis zum Aufhören der NO_2-Entw. Reinigung durch Lösen in Kalilauge und Fällen mit HNO_3. Bräunlichgelbe, samtartig glänzende Mikrokrystalle aus verd. A., F. 268°. In k. W. unl., in h. W. zl., in A., Eg., Chlf. ll., in Bzl. und Ä. wl., in Lg. u. PAe. unl. In dem salpetersauren Filtrat findet sich neben viel Harz eine amorphe Verb., braune Flocken aus A., F. 292°.

Mononitro-α-methylketol ließ sich durch Natriummethylat nicht in eine Azoxyverb. überführen, durch Natriumäthylat oder Natriumamalgam erhält man keine Azoverb., sondern auch nur fast unverändertes Ausgangsmaterial. Die verschiedensten anderen Reduktionsmittel gaben schlecht charakterisierte Prodd. in geringer Menge, nur durch Zinn und Salzsäure entsteht in leidlicher Ausbeute *Amido-α-methylketol*, $C_9H_{10}N_2 = NH_2\cdot C_6H_3<{CH \atop NH}>C\cdot CH_3$. Weißes, sehr leichtes, voluminöses Pulver aus Bzl., F. 137°. In PAe. unl., in W. wl., in A., Ä., Chlf., Bzl. ll. — *Acetylamido-*

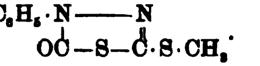
α-methylketol, $C_{11}H_{12}ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<^{CH}_{NH}>C\cdot CH_3$. B. Durch Acetylchlorid auf dem Wasserbade. Weifses, amorphes Pulver aus Bzl. durch PAe., F. 188°. In k. W. unl., in h. W. wl., in organischen Mitteln, aufser PAe., ll. — *α-Methylketylphenylthioharnstoff*, $C_{16}H_{15}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_3<^{CH}_{NH}>C\cdot CH_3$. B. Durch Phenylsenföl und etwas A. in der Kälte. Weifses, amorphes Pulver aus Ä. durch PAe., F. 162°. In A. ll., wl. in Ä., Chlf., Bzl., swl. in W., unl. in PAe. — *α-Methylketylphenylharnstoff*, $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<^{CH}_{NH}>C\cdot CH_3$. B. Durch Carbanil in Ggw. von etwas Bzl. auf dem Wasserbade. Weifser, amorpher Körper aus mit 10% A. versetztem Ä. durch PAe., F. 194°. In A. ll., in W., Ä., Chlf., Bzl. wl., in PAe. unl. (J. pr. Chem. [2] **61**. 249—89. 5/4. [Januar.] Dresden. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) RASSOW.

M. Busch, *Untersuchungen in der Biazolreihe II* (s. J. pr. Chem. [2] **60**. 25 u. 127; C. **99**. II. 375. 657). **E. Lingenbrink**, *Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Dithiobiazolondisulfide; Spaltung der Thiobiazolone.* Die *Dithiobiazolondisulfide* wurden durch Jodmethyl in der Hitze unter Methylierung zerlegt. Das naszierende Jod oxydiert teils in den Prodd. ein Schwefelatom zu Sauerstoff, teils bildet es Additionsprodd.:



Die hierbei entstehenden *Thiobiazolonmethylsulfide* werden durch alkoh. Kali gespalten zu *α-Carbonsäureestern* des *Dithiocarbazinsäureesters*. Diese Ester entstehen glatt aus *Dithiocarbazinsäureestern* und *Chlorkohlensäureester*: $R\cdot NH\cdot N:C(SCH_3)\cdot SH + ClCO_2\cdot C_2H_5 = HCl + RN(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:C(SCH)SH$.

Phenyldithiobiazolondisulfid liefert in Methylalkohollsg. durch CH_3J bei 100° eine dunkel rotbraune Fl., die beim Erkalten etwas Jodadditionsprod. abscheidet. Die Lsg. wird durch Bisulfit entfärbt, eingeengt; mit Wasser fällt ein Öl, das im Kältegemisch erstarrt: *Phenyldithiobiazolonmethylsulfid*:

$C_9H_8ON_2S_2$ = 

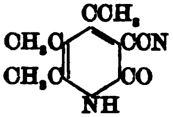
Schöne, farblose Nadeln aus verd. A. F. 42°. In organischen Mitteln ll. Ist weder basisch, noch sauer. Wurde von E. WOLPERT (Diss. Erlangen 1899) aus Phenyldithiocarbazinsäureester u. $COCl_2$ dargestellt. Wird durch kurzes Kochen mit alkoh. Kali gespalten; Essigsäure und W. scheiden ein erstarrendes Öl ab: *Phenyldithiocarbazinsäuremethylester-α-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{14}O_2N_2S_2 = C_6H_5\cdot N(CO_2C_2H_5)\cdot N:C(SCH_3)\cdot SH$. Darst. auch aus Phenyldithiocarbazinsäuremethylester durch Chlorkohlensäureester und Pyridin in sd. Bzl. Schöne, wasserklare Säulen aus Ä.-PAe. F. 101°. In organischen Mitteln aufser PAe. ll. Ist saurer Natur, löst sich in Ätzlaugen u. beim gelinden Erwärmen auch in Carbonaten und in NH_3. Das Kaliumsalz liefert mit Methyljodid und Benzylchlorid dickflüssige Verbb. — *Phenyldithiocarbazinsäuremethylester-α-carbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_2N_2S_2 = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot CH_3)\cdot N:C(SCH_3)SH$. B. aus Phenyldithiobiazolonmethylsulfid durch methylalkohol.

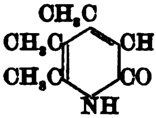
Kali. Klare, sechsseitige Säulen aus Ä.-PAe. F. 114°. Verhält sich wie das Äthylderivat. — *p-Tolyldithiobiazolonmethylsulfid*:

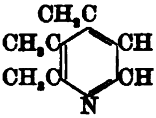
$C_{10}H_{10}ON_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N —— N$
$OC—S—C \cdot S \cdot CH_3$.

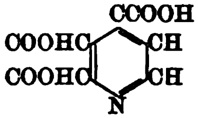
B. aus p-Tolyldithiobiazolondisulfid und Methyljodid. Farblose Nadeln oder Blätter aus verd. A., flache an den Enden zugespitzte Stäbchen aus Ä.-PAe. F. 54°. Bis auf PAe. in organischen Mitteln ll. Alkoh. Kali liefert beim Aufkochen: *p-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester-α-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{16}O_2N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO_2C_2H_5) \cdot N : C(SCH_3) \cdot SH$. Darst. auch aus Tolyldithiocarbazinsäureester nach Chlorkohlensäureester. Silberglänzende Nadeln oder Prismen aus Ä.-PAe. F. 111°. Verhält sich wie das Phenylderivat. (J. pr. Chem. [2] **61**. 330—35. 5/4. Erlangen. Univ.-Lab.) Rassow.

Icilio Guareschi, *Ein neues Trimethylpyridin*. Bei der Reduktion des *β-Cyan-γ-β₁-α₁-trimethyl-α-oxypyridins* (I.), F. 305—306°, durch Erhitzen desselben mit der 18- bis 20fachen Menge Zinkpulver im Wasserstoffstrom bei dunkler Rotglut erhielt Vf. neben Blausäure ein Destillat, das sich in die Fraktionen Kp. 180—195° und Kp. 260—270° scheiden liefs. Die höher sd. Fraktion bestand aus *3,4,5-Trimethyl-α-oxypyridin* (II.), F. gegen 50°, das als Zwischenprod. bei der Reduktion des Cyantrimethylpyridons sich bildet. Als Hauptprod. entsteht bei dieser Rk. das bisher unbekannte *3,4,5-Trimethylpyridin*, $C_8H_{11}N$ (III.), farblose Fl. von scharfem Pyridingeruch, die an der Luft sich gelb färbt. D^{16}. 0,9127. Kp. 185—188°. Lösl. in W., ll. in A. und Ä. Eine gesättigte wss. Lsg. trübt sich schon bei der kleinsten Er-

I.


II.


III.


IV.


wärmung. Die alkal. reagierende wss. Lsg. giebt mit $CuSO_4$ einen blauen, mit $FeCl_3$ einen ziegelroten Nd. *Salze*. Chlorhydrat, zerfliefsliche weifse Nadeln, sll. in W. Platinsalz, $(C_8H_{11}N)_2H_2PtCl_6$. B. Aus dem Chlorhydrat durch $PtCl_4$. Aus W. kurze gelbe Prismen, F. 211—212°. Goldsalz, $C_8H_{11}N \cdot HAuCl_4$. Aus w. W. gelbe Nadeln, F. gegen 100°, swl. in k., l. in sd. W. und in einem Gemisch von A. + Ä. Pikrat, gelbe Krystalle. Ähnlich das Rhodanplatinsalz, das aus dem Chlorhydrat durch Platinosulfocyankalium erhalten wird. Bei der Oxydation mit einer Lsg. von 12 g $KMnO_4$ in 600 ccm W. auf dem Wasserbade lieferte das Trimethylpyridin (1,7 g) die *α-Carbocinchomeronsäure* von Weidel (IV.), F. gegen 250°, die mittels ihres Barytsalzes, $[C_5H_2(COO)_3N]_2Ba_3 + 8H_2O$, identifiziert wurde. (Extr. aus Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino **35**. 8 Seiten. 24/3. Sep. vom Vf.) Roth.

R. Mohr, *Überführung von Lutidindicarbonsäureester in Diamidolutidin*. Erhält man den *α-α'-Dimethylpyridin-β-β'-dicarbonsäure-* oder *Lutidindicarbonsäurediäthylester*, $(CH_3)_2C_5HN(COOC_2H_5)_2$, (Knoevenagel, Klages, Liebig's Ann. **281**. 94; C. **94**. II. 662. — Kp_{40}. 206°; Kp_{23}. 197°; Kp_{16}. 179°) mit Hydrazinhydrat (15 bis 20°/₀ Überschufs) 12—15 Stunden in gelindem Sieden, so bildet sich das *Lutidindicarbonsäurehydrazid*, $(CH_3)_2C_5HN(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$; dünne, stark lichtbrechende, drusenförmig verwachsene Prismen aus A.; F. 228° unter geringer Zers.; 100 g 93°/₀ig. A. l. bei Siedetemperatur 3,9 g, bei Zimmertemperatur ca. 1,25 g Hydrazid; 100 g W. von 18° l. etwa 8,9 g; swl. in sd. Lg., Bzl., Chlf., Ä.; ammoniakal. Ag-Lsg. wird schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Spiegelbildung, Fehling'sche Lsg. erst

beim Kochen reduziert. — Aus der kalt gesättigten wss. Lsg. krystallisiert das Hydrazid im Vakuum in Nadeln, die 1 Mol. H_2O enthalten, welches sie bei 105 bis 110° innerhalb 2—3 Stunden abgeben. — Vermischt man die Lsg. des Hydrazids in *n*-Salzsäure unter Eiskühlung mit konz. alkoh. und äth. Salzsäure, so scheidet sich das Trichlorhydrat, $(CH_3)_2C_5HN(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2 + 3HCl + H_2O$, als schneeweiße M. ab; F. 251° unter Aufschäumen; ll. in W.; wl. in A., Ä.; dafs hier nicht ein Salzgemenge $(CH_3)_2C_5HN(COOH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, $HCl + N_2H_4 \cdot 2HCl$ vorliegt, folgt daraus, dafs die wss. Lsg. mit Benzaldehyd kein Benzalazin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH_2$, sondern nur die *Dibenzalverb. des Lutidindicarbonsäurehydrazids*, $(CH_3)_2C_5HN(CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$, liefert, Krystalle aus Eg., die oberhalb 300° schm. und in sd. Lg., Bzl., A., Ä., Chlf., CCl_4 und CS_2 swl. sind. — Die analoge *Acetonverbindung*, $(CH_3)_2C_5HN[CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2]_2$, ist ein weifser Nd.; F. 298° unter Aufschäumen; swl. — Das *Lutidindicarbonsäureazid*, $(CH_3)_2C_5HN\left(CO \cdot N<\overset{N}{\underset{N}{\parallel}}\right)_2$, erhält man durch Eintropfen von Nitrit in die *n*-salzsaure Lsg. des Hydrazids bei 0—5°; weifses lockeres Pulver, das bei 79—80° mit schwachem Knall explodiert. — Bei gelindem Erwärmen mit abs. A. wandelt sich das Azid in das *Diurethyllutidin*, $(CH_3)_2C_5HN(NH \cdot CO_2C_2H_5)_2$, um, wasserhelle dicke Prismen; F. 157°; ll. in sd. A. — [Zur Bezeichnung der Atomgruppierung $NH \cdot CO_2C_2H_5$ schlägt der Vf. den Namen „*Urethyl*" vor.] — Erhitzt man die Urethylverb. 5 Stunden mit rauchender Salzsäure auf 100—120°, so scheidet sich im erkalteten Rohr das *Diaminlutidin*, $(CH_3)_2C_5HN(NH_2)_2$, in drusenartig verwachsenen Prismen oder dicken Tafeln des Chlorhydrates $C_7H_{11}N_3 + 2HCl + H_2O$ ab, die sich bei 110° in das Monochlorhydrat, $C_7H_{11}N_3 + HCl$, umwandeln; beide Salze sind in k. W. klar l.; bringt man das Dichlorhydrat in den auf 265° vorgewärmten Schmelzpunktsapparat, so verflüssigt es sich teilweise (unter Abgabe des Krystallwassers), wird jedoch alsbald wieder fest und zers. sich zwischen 270—280°. Bei etwa der gleichen Temperatur zers. sich auch das Monochlorhydrat, nachdem es sich bei 265° dunkelbraun gefärbt hat. — Ein Chlorhydrat der Formel $C_7H_{11}N_3 + HCl + H_2O$ scheidet sich beim Umkrystallisieren des Dichlorhydrats aus sd. W. in stark funkelnden, verfilzten Nadeln ab, die sich bei 275° dunkelbraun, bei 280° schwarz färben und bei 290° schm. — Aus dem Gemisch von KCl und freier Base, das beim Zufügen von festem KOH zur Lsg. der Chlorhydrate in verd. Lauge ausfällt, kann man das Diamidolutidin mittels Bzl. extrahieren; gelbliche Prismen aus Bzl.; F. 169—170°; ll. in W. und verdd. Alkalien; 100 g sd. Bzl. l. etwa 2,1 g Base. Das Diaminolutidin ist an der Luft vollkommen beständig; von FEHLING'scher F. aus ammoniakal. Ag-Lsg. wird es viel langsamer oxydiert, als m-Phenylendiamin, mit dem es noch genauer verglichen werden soll; in salzsaurer Lsg. diazotiert, kuppelt es mit Resorcin unter B. eines rotbraunen Azofarbstoffes. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1114—20. 23/4. [10/4.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

Ernst Schmidt, *Über die Alkaloide der Samen von Anagyris foedita.* Vf. bespricht die verschiedenen Arbeiten über diesen Gegenstand und hebt hervor, daß PARTHEIL und SPASSKI (Apoth.-Ztg. **10**. 903; C. **96**. I. 375) zuerst positive Angaben über die beiden Anagyrisalkaloide, Cytisin und Anagyrin, machten. Hieran schliefsen sich weitere eingehende Unterss. von KLOSTERMANN (Inaug.-Dissert. Marburg 1898; C. **99**. I. 1130) und LITTERSCHEID (s. nachst. Reff.), welche die Formeln beider Alkaloide feststellten. Anagyrin ist eine tertiäre Base, $C_{15}H_{22}ON_2$, und vielleicht ein am N butyliertes Cytisin; jedoch haben die zur Bestätigung dieser Vermutung angestellten Verss. noch kein positives Resultat ergeben. Bei vorsichtiger Oxydation von Anagyrin mit Bariumpermanganat wird eine kryst. Verb. $C_{15}H_{20}O_2N_2$ (?) erhalten. Da käufliches Anagyrinhydrobromid ein Gemisch der Bromide des Cytisins und Anagyrins ist, so hat Prof. H. MEYER *reines Anagyrinhydrobromid* auf seine

physiologische Wirkung geprüft. Dieselbe ist eine ganz andere wie die des Cytisins. Bei Kaltblütern tritt sofort Curarelähmung ein. Bei Warmblütern (Katze) erregt das Alkaloid starke Vertiefung und Verlangsamung der Atmung. (Arch. der Pharm. **238**. 184—91. 19/4. [20/9. 1899.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

Max Klostermann, *Über das Anagyrin*. (Arch. der Pharm. **238**. 227—30. — C. **99**. I. 1130.) v. SODEN.

F. M. Litterscheid, *Über das Anagyrin*. Das Alkaloid wurde nach dem Verf. von PARTHEIL und SPASSKI (vorst. Reff.) dargestellt. Die von den genannten Autoren ausgearbeitete Trennungsmethode des Anagyrins vom *Cytisin* mit $HgCl_2$ ist jedoch keine vollkommene, soweit das Anagyrin in Frage kommt. Dieselbe liefert aber ein nur noch sehr geringe Mengen Cytisin enthaltendes Anagyrin, wenn man die Rohalkaloide vor dem Behandeln mit $HgCl_2$ in absol. A. löst und HCl einleitet. Hierbei fallen die Chlorhydrate beider Basen nahezu weiſs aus und lassen sich infolge ihrer gröſseren Reinheit dann besser trennen. Um ganz cytisinfreies Anagyrin darzustellen, versetzt man die Lsg. des Basengemisches in absol. A. mit überschüssigem Phenylsenföl. Nach dreitägigem Stehen ist alles Cytisin als Cytisinthioharnstoff auskrystallisiert, und das als tertiäre Base nicht reagierende Anagyrin kann als solches als amorphe gelbliche M. gewonnen werden. Infolge Verharzung ist jedoch die Anagyrinausbeute nach diesem Verf. eine recht mäſsige. Andere Alkaloide konnten im Anagyrissamen nicht aufgefunden werden. Als Ausgangsmaterial für die nachstehenden Unterss. wurde bromwasserstoffsaures Anagyrin benutzt.

Anagyrinsalze: $C_{15}H_{22}ON_2 \cdot HAuCl_4$, hellgelbe Nadeln, F. 209°. — $C_{15}H_{22}ON_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 1^1/_2 H_2O$, orangerote Nadeln; daneben scheint ein Doppelsalz mit $2H_2O$ (drusenförmige Nadeln) zu entstehen. — $C_{15}H_{22}ON_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2 + {}^1/_2 H_2O$, farblose Säulen, F. 225—226°; daneben wurde ein wasserfreies Salz vom F. 213 bis 214°, welches in büschelförmigen Nadeln, und ein anderes vom F. 231°, welches in Warzen krystallisiert, erhalten. — $C_{15}H_{22}ON_2 \cdot HJ + H_2O$, weingelbe, sternförmig gruppierte Nadeln; giebt 2 Perjodide: eines, $C_{15}H_{22}ON_2 \cdot HJ + J$, braunrote Nadeln, und ein anderes, $C_{15}H_{22}ON_2 \cdot HJ + 2J$ (?), stahlgraue Nadeln oder Blättchen. — *Anagyrinmethyljodid*, $C_{15}H_{22}ON_2 \cdot CH_3J$, krystallisiert aus sd. A. mit $1H_2O$ in Nadeln. Au-Salz des entsprechenden Chlorids, F. 198—199°. — *Anagyrinäthyljodid*, $C_{15}H_{22}ON_2 \cdot C_2H_5J + H_2O$, Nadeln aus h. absol. A.; läſst sich schwer vom gleichzeitig auskrystallisierenden Jodhydrat trennen. — Anagyrinäthylchloridgoldchlorid, $C_{15}H_{22}ON_2 \cdot C_2H_5Cl \cdot AuCl_3$.

Anagyrin lieſs sich nicht acetylieren. Der direkte Nachweis einer Butylgruppe im Anagyrinmolekül gelang nicht. Oxydiert man eine 3%ig. wss. Lsg. des Anagyrins mit k. 10%ig. Bariumpermanganatlsg., so entsteht *Anagyrinoxyd*, F. 195°, groſse, seidenweiche Nadeln aus w. Chlf. und PAe. (1 + 4), ll. in Chlf., A., W., swl. in Ä., Lg. Verhält sich wie eine Base, dreht links und giebt die VAN DEM MÖR'sche Rk. Goldsalz, gelbe rhombische Prismen, F. 225°, wl. in W. — Platinsalz, Nadeln vom F. 240° (Zers.), enthält Krystallw. — $HgCl_2$-Salz, farblose Prismen, F. 226—227°. Gegen Essigsäure- und Benzoësäureanhydrid, Hydroxylamin und Reduktionsmittel verhielt sich das Oxyd, für welches Vf. noch keine bestimmte Formel giebt, indifferent (die Analysen lassen $C_{15}H_{20}O_2N_2$ vermuten). — Butylierung des Cytisins. Die Versuche mit normalem Butyljodid, Isobutyljodid und -bromid, sowie mit tertiärem Butylchlorid waren erfolglos. Nur bei Ggw. von alkoh. Kali konnte aus Isobutyljodid und Cytisin eine zähe M., welche, mit AgCl umgesetzt, ein Isobutylcytisinplatinchlorid, $C_{11}H_{13}(C_4H_9)ON_2 \cdot H_2PtCl_6 + 1^1/_2 H_2O$ (zers. sich über 250°), gab, erhalten werden. Auch mit sekundärem Butyljodid wurde geringe Butylierung des Cytisins konstatiert, indem zwei sekundäre Butylcytisinplatinchloride, mit

$3H_2O$, bezw. $1^1/_2 H_2O$ krystallisierend, dargestellt werden konnten. — Butylierungsverss. des Methylcytisins verliefen resultatlos. (Arch. der Pharm. **238**. 191—227. 19/4.) v. Soden.

F. M. Litterscheid, *Verhalten des Cytisins, des Carpaïns und des Conhydrins zu Phenylsenföl. Cytisinphenylthioharnstoff*, $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NC_{11}H_{13}NO$, fällt auf Zusatz von überschüssigem Phenylsenföl zu einer konz. Lsg. von Cytisin in absol. A. quantitativ aus. Farblose Nadeln oder Prismen aus A., F. 254°, unl. in W., wl. in k. A. und sd. W., l. in sd. Aceton. Der Harnstoff zeigt noch schwach basischen Charakter und giebt mit Gold-, Platin- und Quecksilberchlorid Ndd. Mit konz. HCl wird er teilweise in Cytisin und Phenylsenföl gespalten. Verd. H_2SO_4 oder Anilin wirken nur wenig spaltend. Ein Entschwefelungsvers. des Thioharnstoffs mittels gelben HgO verlief unvollkommen. — *Carpaïnphenylthioharnstoff*, $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NC_{14}H_{24}O_2$, Darst. wie oben (etwas Erwärmen). Feine weifse Nädelchen, F. 107°, ziemlich wenig beständig. — *Conhydrinphenylthioharnstoff*, $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NC_8H_{16}O$. Das Einwirkungsprod. von Phenylsenföl auf Conhydrin bildete eine zähe M., welche in h. A. gel. und mit etwas W. versetzt, Krystalle abschied, welche wahrscheinlich der gesuchte Harnstoff waren. (Arch. der Pharm. **238**. 230—40. 19/4.) v. Soden.

R. Willstätter, *Zur Kenntnis der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Basen.* Will man die Baeyer'sche $KMnO_4$-Rk. zur Unterscheidung gesättigter und ungesättigter Verbb. (Liebig's Ann. **245**. 146) auf N-haltige Substanzen übertragen, so empfiehlt es sich, nach dem Vorschlage des Vf.'s (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2280; C. **95**. II. 724) stets in sehr verd. schwefelsaurer Lsg. zu arbeiten, da in alkal. oder neutraler Fl. auch viele gesättigte basische Körper, z. B. Tropin und Tropinsäure, von dem Reagens momentan oxydiert werden. Zu beachten bleibt jedoch immer (vgl. die Beispiele im Original), dafs die Beständigkeit vieler, namentlich sauerstoffhaltiger Basen gegen K-Permanganat nur eine relative ist; trotzdem läfst sich das Salz in zahlreichen Fällen mit Vorteil zur Reinigung gesättigter Amine, sowie zur Trennung derselben von ungesättigten verwenden. — Ein Beispiel für die gänzlich verschiedene Wirkung, welche das Permanganat in alkal. u. in saurer Lsg. ausüben kann, bietet das *Tropin*; in alkal. Fl. wird dasselbe von $KMnO_4$ in Tropigenin übergeführt ($C_7H_{12}O \cdot N \cdot CH_3 \longrightarrow C_7H_{12}O \cdot NH$; Merling, Liebig's Ann. **216**. 340; Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1578; C. **96**. II. 301), in saurer Fl. dagegen zu *Propinon* oxydiert ($C_7H_{12}N \cdot CH \cdot OH \longrightarrow C_7H_{12}N \cdot CO$). Letztere Rk. führt man am besten wie folgt aus: Zu einer Lsg. von 25 g Tropin in 250 g 20%ig. Schwefelsäure fügt man bei 10—12° in 6—8 Portionen innerhalb 45 Min. 18,7 g $KMnO_4$ in 4%ig. Lsg.; aus der mit konz. NaOH stark alkalisierten Fl. läfst sich das Tropinon alsdann mit Dampf abblasen u. im Destillat als Dibenzalverb. (Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 731; **31**. 1588; C. **97**. I. 989; **98**. II. 435) fällen. Die Ausbeute beträgt 27,8% der Theorie; sie erreicht ungefähr die gleiche Höhe, wenn man in eine 50° w. Lsg. von 20 g Tropin in 220 g 20%ig. Schwefelsäure 34 g *Bleisuperoxyd* einträgt und die Rk. schliefslich durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende führt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1167—70. 23/4. [9/4.] Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss. München.) Stelzner.

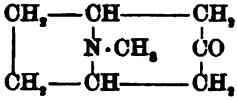
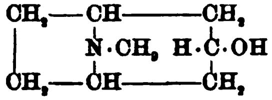
Richard Willstätter und **Fritz Iglauer**, *Reduktion von Tropinon zu Tropin und Tropan. (XV. Mitteil. über Ketone der Tropingruppe.)* Das Tropinon (I.) entsteht durch Oxydation sowohl des *Tropins* (II.), als auch des *ψ-Tropins* (III.) mit CrO_3. Durch Erhitzen mit Na-Amylat ist das Tropin in ψ-Tropin umzuwandeln; die umgekehrte Umlagerung liefs sich jedoch bisher nicht realisieren, so dafs der Umweg über das Tropinon gewählt werden mufste. Nach dem Schering'schen Patent Nr. 96362 (C. **98**. I. 1251) ist Tropinon durch elektrolytische Reduktion glatt

zu Tropin reduzierbar; die Vff. fanden, daſs für diesen Zweck auch eine Mischung von konz. HJ und Zinkstaub anwendbar ist, und hoffen, daſs dieses von WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 368; C. **1900**. I. 554) zuerst angewandte Reagens auch in anderen Fällen gute Dienste leisten wird, in welchen es sich um die Gewinnung cis-trans-isomerer Alkohole aus Ketonen, speziell Aminoketonen handelt. [Von HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2730; LIEBIG's Ann. **294**. 336; C. **97**. I. 162. 655) ist für ähnliche Zwecke das Na-Amalgam mit Erfolg verwendet worden.] — Reduziert man das Tropinon mit Zinkstaub + HJ in der Kälte, so entsteht in guter Ausbeute Tropin, neben wenig ψ-Tropin und Tropan; dagegen ist letzteres beim Arbeiten in der Wärme das Hauptprod. Durch diese Rk. ist die vollständige Überführung von Tropacocaïn, wie auch von Cocaïn in Atropin gelungen:

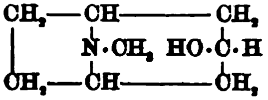
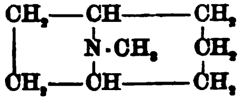
Cocaïn ⟶ Ecgonin ⟶ Tropinon ⟶ Tropin ⟶ Atropin.

Eine zweite Verknüpfung des Cocaïns mit dem Atropin rührt von EINHORN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1338; C. **90**. II. 109) her, welcher das Anhydroecgonin in Tropidin umwandelte, doch fehlt bisher noch ein gangbarer Weg vom Tropidin zum Tropin; die Angaben LADENBURG's (Ber. Dtch. chem. Ges. **23**. 1780. 2225; C. **90**. II. 313) und der Höchster Farbwerke (DRP. 69090), daſs diese Umwandlung mit HBr, bezw. Ätzalkalien möglich sei, hat WILLSTÄTTER bisher nicht bestätigen können.

Die *Trennung des Tropins vom ψ-Tropin* gelingt, wenn ersteres im Gemenge vorwiegt, mittels der Pikrate; auf Zusatz von 1,16%iger Pikrinsäurelsg. fällt zunächst Tropinpikrat in krystallinischen Flocken aus, denen bei längerem Stehen noch eine geringe

I.  II. 

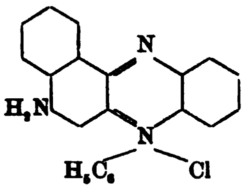
Menge derberer Krystalle folgt; bei fraktioniertem Einengen des Filtrats scheidet sich zunächst ein Pikratgemisch ab, und nach dem Entfernen der kleinen Menge desselben erhält man reines ψ-Tropinsalz. — *Tropinpikrat.* Längliche, trapezförmige oder sehr langgestreckte, sechseckige Tafeln, die sich oberhalb 270° dunkel färben und bei ca. 275° zers.; 100 Tle. W. von 16° l. 0,462 Tle. des in h. W. zll. Salzes. — *ψ-Tropinpikrat,* $C_{14}H_{18}O_8N_4$. Sehr lange, spitze Nadeln aus W., die häufig stahlfederähnlich gespalten sind; federartige Gebilde aus A., die sich bei 245° zu zers. beginnen und bei 258—259° aufschäumen; sll. in sd. W.; 100 Tle. W. von 14° l. 1,484 Tle. Salz. — *Tropin aus Tropinon.* In eine Lsg. von 10 g Tropinon in 120 g HJ der D. 1,96, die andauernd mit der Turbine gerührt und bei 0° erhalten wird, trägt man 20 g Zinkstaub in sehr kleinen Portionen innerhalb 1 Stunde ein; nach 24 Stdn. alkalisiert man die Fl., in welcher sich ein Gemisch von Jodzinkdoppelsalzen abgeschieden hat, stark mit konz. Alkali und äthert 6—8-mal aus. Der Ätherrückstand wird in der 8-fachen Menge W. gel. und mit Wasserdampf behandelt; das Tropan geht in das Destillat; sollte die zurückbleibende Fl., auſser dem Tropin, noch unverändertes Tropinon enthalten, so reduziert man mit Na-Amalgam, bezw. erwärmt schon die ursprüngliche jodwasserstoffsaure Lsg. mit etwas Zinkstaub und fraktioniert.

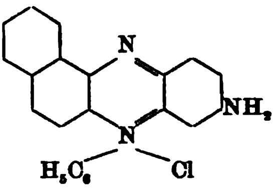
III.  IV. 

Ausbeute an Tropin: 25% der Theorie. — *Tropan (Hydrotropidin; IV.) aus Tropinon.* In eine 50° w., gut durchgerührte Lsg. von 10 g Tropinon in 175 g HJ der D. 1,7

trägt man 20 g Zinkstaub innerhalb 1 Stunde ein und erhitzt dann im Wasserbad, bis alles Zink gel. ist. Aufarbeitung des Prod. wie oben; Ausbeute 40°/₀ der Theorie. — Das in h. W. ll. *Pt-Salz*, $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist dimorph; die aus der h. Lsg. sich abscheidenden, hell orangeroten, langen und sehr breiten Nadeln zerfallen beim Abkühlen in Aggregate annähernd quadratischer, roter Täfelchen; F. 219° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1170—76. 23/4. [9/4.] Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Richard Möhlau und **W. Schaposchnikoff**, *Über die Einwirkung von Tetramethyldiaminobenzhydrol auf Rosindulin und Isorosindulin.* Wie MÖHLAU u. HEINZE demnächst darlegen werden, ist es eine allgemeine Eigenschaft primärer aromatischer Amine, mit dem MICHLER'schen Hydrol zu substituierten Leukauraminen, $R \cdot NH \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, zusammenzutreten; andererseits haben MÖHLAU und KLOPFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2146; C. **99**. II. 649) nachgewiesen, dafs mit Benzhydrolen nur Chinone und chinoide Verbb. der Parareihe reagieren. — Um nun zu sehen, ob nicht auch gewisse orthochinoide Körper, vermöge ihrer Fähigkeit, als parachinoide Verbb. zu reagieren, sich mit dem Hydrol umsetzen würden, haben die Vff. *Rosindulinchlorid* und *Isorosindulinchlorid* mit dem *Tetramethyldiaminobenzhydrol*, $HO \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, kondensiert. Hierbei ergab sich das unerwartete u. noch nicht in befriedigender Weise aufgeklärte Resultat, dafs von den genannten Azoniumverbb., welche nach KEHRMANN beide orthochinoid im Sinne der Formeln I. u.

I. 

II. 

II. sind, nur die letztere reagierte, und zwar unter B. des *Isorosindulinchloridleukauramins*, $C_{10}H_6<^{N}_{N}>C_6H_3 \cdot NH \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (mit H_5C_6 und Cl am N). Zu der von SCHAPOSCHNIKOFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 1016; C. **1900**. I. 981) von dieser Verb. gegebenen Beschreibung ist nur nachzutragen, dafs das Pt-Salz, $C_{22}H_{17}N_3Cl_2 \cdot PtCl_4$, als rotvioletter, krystallinischer, in W. unl. Nd. erhalten wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 799—803. 26/3. [16/3.] Lab. für Farbenchemie und Färbereitechnik der Techn. Hochschule. Dresden.) STELZNER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. König, *Beziehungen zwischen dem Chlor- und Salpetersäuregehalt in verunreinigten Brunnenwässern bewohnter Ortschaften.* Wenn ein Brunnenw. neben einem verhältnismäfsig hohen Gehalt an Salpetersäure gleichzeitig einen hohen Gehalt an Chlor und Schwefelsäure aufweist, so kann man mit fast an Gewifsheit grenzender Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs der Brunnen Zuflüsse aus entweder mit menschlichen oder tierischen Abgängen verunreinigtem Boden erhält, einerlei, ob die Verunreinigung des Bodens aus neuerer oder früherer Zeit herrührt. Die örtlichen Verhältnisse sind mit zu berücksichtigen. Der Gehalt an organischer, durch $KMnO_4$ oxydierbarer Substanz zeigt grofse Unregelmäfsigkeiten und kann in einem verunreinigten W. gering sein, sobald der Boden eine gute Oxydationsfähigkeit besitzt. Auch die Anzahl der Bakterien steht durchaus nicht immer in einem Verhältnis zum

Grade der Verunreinigung, so daſs unverkennbar stark verunreinigtes Brunnenw. sich bakteriologisch ganz günstig verhalten kann, Brunnenww. aus Schiefergebirgen z. B., die chemisch sehr rein sind und jahrhundertelang unbeschadet genossen wurden, dagegen sehr bakterienreich sind. Vf. erklärt für die Beurteilung von Grundw. die chemische Analyse für sicherere Anhaltspunkte gebend, als die bakteriologische Unters., welche nur bei Filtrationswasserwerken den Vorzug verdient, um die Wirksamkeit der Filter zu überwachen. In den meisten Fällen werden beide Untersuchungsarten Hand in Hand gehen müssen. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3.** 228—33. April. Münster i/W.) Woy.

F. **Malméjac**, *Reinigung des Wassers durch Halogene.* Vf. hat die von Traube und Bassenge (Z. Hyg. **16.** 149; C. **94.** I. 688; Z. Hyg. **20.** 227; C. **95.** II. 898; vergl. auch Lode, Arch. Hyg. **24.** 236; C. **95.** II. 1002; Hygien. Rdsch. **9.** 859; C. **99.** II. 725), von Schumburg (Dtsch. med. Wchschr. **23.** 145; C. **97.** I. 713; vergl. auch A. Pfuhl, Z. Hyg. **33.** 52; C. **1900.** I. 563) und von Allain empfohlenen Sterilisierungszusätze zum W., wie Chlorkalk, Brom und Jod, auf ihre Wirksamkeit für gedachten Zweck geprüft. Er wandte von den Mitteln je 0,01 cg auf 1 l stark verunreinigtes W. an u. lieſs sie je 30 Min. einwirken. Der Überschuſs wurde mit Hyposulfit entfernt. Vf. bestimmte im W. vor und nach der Sterilisierung die Oxydierbarkeit, das Ammoniak, den Sauerstoffgehalt und die Keimzahl. Die Wirkung, welche die Oxydationsmittel auf die gel. Stoffe ausübten, war eine geringe, beim Brom sogar eine ganz minimale; die Zahl der Keime war von 17500 im Kubikzentimeter auf 300 beim Chlorkalk, 190 beim Brom u. 90 beim Jod herabgegangen. Das Chlor und Brom sind schwerer zu handhaben, als das Jod. (J. Pharm. Chim. [6] **11.** 364—68. 15/4. [13/3.].) Proskauer.

Schmidtmann, Proskauer und **Elsner, Wollny** und **Baier** und **Thiesing**, *Bericht über die seitens der Sachverständigenkommission angestellten Versuche auf der Pumpstation Charlottenburg an der Versuchskläranlage für städtische Abwässer.* Es handelt sich hier um Verss., die praktisch verwertbaren Bedingungen zur Klärung und Reinigung von städtischen Abwässern nach dem Prinzip der *intermittierenden Filtration* (oder wie man das Verf. auch zu nennen pflegt: nach dem biologischen oder Oxydationsverf.) festzustellen (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **16.** Suppl.-Heft 99; C. **99.** II. 139; ferner Dunbar, V. öff. Ges.-Pfl. **31.** 625; C. **1900.** I. 511). Die benutzten drei Filter I, II, III waren mit verschiedenen Materialien, nämlich I mit Sand u. Koks, II mit Kies u. Sand, III mit Sand u. Ziegelbrocken, gefüllt. Die am Charlottenburger Abw. erzielten Ergebnisse der Unterss. waren die folgenden: Hinsichtlich der chemischen Wirkung ist die Verwendung von Kies allein zur Reinigung des Abw. ebenso wenig zu empfehlen, wie diejenige von Kies, der mit Ziegelbrocken durchschichtet ist. Dagegen machen die Verss. es in Übereinstimmung mit den von Dibdin, Dunbar, Schweder u. a. gemachten Erfahrungen wahrscheinlich, daſs Koks von bestimmter feiner Körnung als geeignetstes Filtermaterial in erster Linie in Betracht zu ziehen sein wird. Für den praktischen Betrieb ist ein Stehenlassen des Abwassers im Filter bis zu 2 Stdn. ausreichend. In einzelnen Fällen wird zur Erzielung eines guten Effektes womöglich schon die Hälfte dieser Zeit genügen. Dagegen haben Vff. bei ihren Verss. beim ununterbrochenen Durchleiten der Abww. durch die Filter wohl eine mechanische Reinigung von gröberen Schwebestoffen, aber keine die Fäulnis des Abw. hindernde Beschaffenheit erreicht. Es ist für den intermittierenden Dauerbetrieb der Filter erforderlich, das Abw. durch mechanische Vorklärung von gröberen, suspendierten Teilchen thunlichst zu befreien, ehe es auf die Filter kommt. Dagegen ist der Filtration voraufgehendes, 24-stünd. Stehenlassen des Rohabw. im offenen Kasten, sofern dadurch eine Fäulnis erzielt werden soll, für die Klärfähigkeit desselben nicht von Bedeutung gewesen.

Die Befürchtung, daſs Kälte den Betrieb stören könnte, scheint bei Temperaturen bis zu —10° C. nicht berechtigt. Die Eigenwärme des aus der Leitung kommenden Abw. genügt, um das Filter eisfrei zu halten. — Für die Wiederbelebung der Filter ist ihr Gehalt an Luft notwendig, deshalb ist eine luftabschlieſsende Bedeckung derselben zu vermeiden und die Anbringung von Vorrichtungen, durch die Luft in die Filter gedrückt werden kann, zweckentsprechend und empfehlenswert. — Bakteriologische Effekte wurden nur insofern herbeigeführt, als eine Abnahme der Gesamtzahl der Bakterien im gereinigten Abw. zu konstatieren war, jedoch ist diese Abnahme nicht derart, daſs man das gereinigte Abw. als hygienisch einwandsfrei ansehen könnte. — Zu erwähnen ist noch, daſs auch hier wieder festgestellt wurde, daſs in den Ruhepausen eine Regeneration der Filter unter B. von Nitriten u. Nitraten vor sich geht, daſs aber eine Reduktion der letzteren stattfindet, sobald man das Abw. länger als 24 Stdn. in den Filtern beläſst, ein Beweis dafür, daſs die in den Filtern aufgestapelten Abww. während ihres Verweilens darin einem fortdauernden Fäulnisprozeſs unterworfen sind; durch diesen findet eine Reduktion der Nitrite und Nitrate statt. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **19**. Suppl.-Heft 136 bis 161. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh., Nahrungsmitteluntera. Amt und Lab. der D. Landw.-Ges.) PROSKAUER.

O. Kröhnke, *Über die zerstörende Wirkung freier Kohlensäure im Wasser auf Eisen*. Das W. aus St. Johann wurde vom Vf. analysiert; es ergab sich als auſserordentlich rein u. weich. Der Gehalt an freier Kohlensäure betrug 38,0 mg pro 1 l, hatte aber $^1/_4$ Jahr vorher 240 mg pro 1 l betragen. Dieses Leitungswasser hatte ein 26 mm weites eisernes Rohr binnen kurzem durch Ansatz einer braunen Eisenkruste bis auf 7 mm verengt, während das Eisen des Rohres selbst von $3^1/_2$ mm bis auf 1 mm weggefressen war. Ein Laboratoriumsversuch zeigte, daſs sich von einem Stück Schmiedeeisen im geschlossenen Glasgefäſs durch stark kohlensäurehaltiges W. binnen 3 Tagen 900 g Eisen pro 1 l gelöst hatten. Die klare Lsg. enthielt das Eisen als Bikarbonat nach der Gleichung:

$$Fe + 2CO_2 + H_2O = Fe(HCO_3)_2 + H_2.$$

Beim Öffnen des Gefäſses wirkte der Sauerstoff der Luft folgendermaſsen ein:

$$2Fe(HCO_3)_2 + O + H_2O = 2Fe(OH)_2 + 4CO_2.$$

Der Vf. sagt daher: „Es genügt also für das Zerstörungswerk eine verhältnismäſsig geringe Menge Kohlensäure, indem dieselbe zum gröſsten Teile immer wieder regeneriert wird, wenn der atmosphärische Sauerstoff Zutritt hat.“ — Wurde obiger Vers. unter Zusatz von Kalk u. Magnesiumsalz ausgeführt, so war die Wirkung der freien Kohlensäure um so stärker, je kalkärmer das W. war. Das Eisen überzieht sich bei einer bestimmten Menge von Kalksalzen mit einer schützenden Kalkcarbonatschicht. Daſs, wie von anderer Seite angenommen wurde, bei der Zerstörung des Eisens die Reduktion der Alkali- und Erdalkalisulfate durch den bei der Zers. von Eisen u. Kohlensäure frei werdenden Wasserstoff mitwirkt, indem Schwefelwasserstoff sich entwickele, konnte Vf. nicht nachweisen; die nach dieser Richtung hin angestellten Verss. gaben keine Spur von Sulfid. Im Laboratorium der Allgem. Städtereinigungsges. in Wiesbaden arbeitet man an einem Mittel gegen die schädliche Wirkung der Kohlensäure im Leitungswasser, deren Veröffentlichung sich Vf. vorbehält. (Gesundheit; Wchschr. Brauerei **17**. 233.) ARENDT.

A. Gärtner, *Eintritt von Kohlenoxyd in die Zimmerluft bei Benutzung von Gasöfen und Gasbadeöfen*. Schon von ROLLER und R. KNORR ist darauf aufmerksam gemacht worden, daſs Gasöfen ohne Abzug Kohlenoxyd entwickeln und zu Vergiftungen gelegentlich Veranlassung gegeben haben. Auſser den Gasbadeöfen, welche

die Abgase in das Zimmer entsenden, sind auch kleine Gasöfen gleicher Art für Heizzwecke im Gebrauch. Vf. berichtet über einen Todesfall, der durch die Gasentw. von einem Ofen letzterer Art veranlafst war. Die Obduktion ergab CO als Todesursache. Verss., welche mit demselben Ofen im gleichen Zimmer angestellt wurden, zeigten 1. dafs eine ganz erhebliche Menge CO geliefert wurde, und dafs zweifellos ein beträchtlicher Teil des CO direkt aus dem Leuchtgase herstammte, welches unverbrannt aus dem Brenner entwich; — 2. dafs die Menge der CO_2 ganz wesentlich, aber noch lange nicht bis zu einer tödlichen Höhe gebracht war; — 3. dafs in der Zimmerluft eine starke Abnahme von O bis auf $^2/_3$ des ursprünglichen Gehaltes stattgefunden hatte, und 4. dafs in dem kleinen, dicht geschlossenen Zimmer eine höchst unvollständige Verbrennung des Gases stattfand. Kontrollverss. mit Gasflammen, die im nämlichen Zimmer, unter gleichem Gasdrucke u. gleichem Gasverbrauche brannten, führten ferner zu dem Schlusse, dafs die mangelhafte Verbrennung des Leuchtgases beim Gasofen nur in der Konstruktion des letzteren beruhen könne. Die Verss. mit dem Gasofen wurden in einem Zimmer des hygien. Instituts von 10 cbm Inhalt wiederholt, und zwar im wesentlichen mit dem gleichen Effekt, wie früher. (Forts. folgt.) (J. f. Gasbel. **43**. 268—71. 7/4. Hyg. Inst. Jena.) PROSK.

A. Beythien, *Über die Gesundheitsschädlichkeit bleihaltiger Gebrauchsgegenstände, insbesondere der Trillerpfeifen.* Durch Vers. stellt Vf. fest, dafs zwar durch das Halten der Bleipfeifen im Munde, selbst bei Anwesenheit stark saurer Speisen und Getränke, kein Blei gel. wird, dafs aber durch das Herumkauen mit den Zähnen auf dem Bleigegenstande Metallteilchen in feinverteiltem Zustande losgetrennt werden, deren Menge in 2 Stunden etwa 2—3 mg beträgt, und dafs endlich bei Behandlung von feinverteiltem Blei bei Bluttemperatur mit saurem Magensaft, dessen Säuregehalt den in der Natur beobachteten Verhältnissen einigermafsen entspricht, nach 12stündiger sowohl, als auch nach 4stündiger Einw. Blei in lösliche Form übergeht. Ob sich die Lösungsverhältnisse im menschlichen Magen in analoger Weise gestalten werden, wie hier, wo die verhältnismäfsig grofse Menge des Lösungsmittels von 500 ccm zur Anwendung gelangte, entzieht sich allerdings der Beurteilung des Chemikers. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 221—28. April. [8/2.] Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Dresden.) WOY.

Klein und **A. Kirsten**, *Versuche, betreffend die Wiederherstellung der Verkäsungsfähigkeit erhitzter Milch durch Chlorcalciumzusatz.* (Forts. von S. 983.) Vff. wandten als Impfmaterial zur Sicherung der normalen Reifung von Käsen aus hochgradig erhitzter Milch ferner noch Rahmsäuerungsreinkulturen an. Hierzu bedienten sie sich der in den Handel kommenden pulverförmigen Kulturen von BRANTH-Hamburg, LORENTZ-Hamburg u. WITTE-Rostock. Das Hauptergebnis dieser Verss. war, dafs auch durch Zusatz von solchen Kulturen zu der hochgradig erhitzten und durch $CaCl_2$-Zusatz wieder verkäsbar gemachten Milch die Gewinnung normaler Käse gesichert werden kann. Unentschieden durch die Verss. ist noch, ob die Anwendung von Rahmsäuerungskulturen gegenüber der Impfung mit gewöhnlicher unerhitzter Milch irgend welche Vorteile bietet. Eine Klarstellung dieser Frage darf von den in Aussicht genommenen Verss. mit Milch, die im „Regenerativerhitzer" auf über 100° gebracht wird, eher erwartet werden. Ein Vers. zeigte ferner, dafs aufser Backsteinkäse auch andere Sorten aus der Gruppe der Limburger Käse auf dem eingeschlagenen Wege aus hochgradig erhitzter Milch hergestellt werden können. (Forts. folgt.) (Milch-Ztg. **29**. 210—13. 7/4. Ref. KLEIN. Proskau.) PROSKAUER.

Albert E. Leach, *Fremde Farbstoffe in der Milch.* Den Statistiken des Staates Massachusetts zufolge sind 88 % der fremde Farbstoffe enthaltenden Milchsorten mit Orleans, 10 % mit Anilinorange u. 2 % mit Karamel gefärbt. Die Unters.

geschieht am besten wie folgt: 150 ccm der kochenden Milch werden mit Essigsäure koaguliert, die Molken werden abgegossen, der Quark wird abgepreſst und mit Ä. extrahiert. In den Ä. geht neben Fett etwa vorhandener *Orleans* u. läſst sich nach dem Verdampfen des Ä. durch Aufnahme mit Natronlauge und Filtration durch ein angefeuchtetes Filter an der Orangefärbung des Filters erkennen. (Durch Übergieſsen mit Zinnchlorid geht die Farbe in hellrosa über.) War die Milch rein, so ist der fettfreie Quark rein weiſs; ist derselbe orange oder braun gefärbt, so schüttelt man ihn mit konz. Salzsäure. Wird die Lsg. sofort rosa, so zeigt dies die Ggw. von *Anilinorange* an; wird sie allmählich blau, so zeigt dies (ursprüngliche Braunfärbung vorausgesetzt!) die Ggw. von *Karamel* an. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 207—10. April. [15/3.] Massachusetts. State, board of health.) Ruff.

Klein u. **A. Kirsten**, *Versuche betreffend die Wiederherstellung der Verkäsungsfähigkeit erhitzter Milch durch Chlorcalciumzusatz.* (Forts. v. S. 1169.) Im Folgenden werden Verss. beschrieben, die Molken aus dem Bruche zum vollkommeneren Austritt zu bringen. In dem Fehlschlagen der bei den bisherigen Verss. angewendeten Mittel, einen molkenärmeren Bruch zu erhalten, sehen Vff. die zunächst noch bestehende Hauptschwierigkeit, aus erhitzter Milch auch normale Hartkäse zu gewinnen. Demgegenüber erscheint es nicht so schwierig, auch die normale Reifung der Käse zu erzielen, mögen letztere nun Weich- oder Hartkäse sein, u. mögen sie von auſsen nach innen oder durch die ganze Käsemasse gleichmäſsig reifen, da es hierfür nur darauf ankommt, die für die betreffenden Sorten charakteristischen Bakterien in die steril gemachte Milch hereinzubringen. Da man aber über die hierfür in Betracht kommenden Bakterien noch keine vollständige Klarheit besitzt, sind Verss., durch Impfung der erhitzten Milch mit einzelnen Bakterienspezies die normale Reifung herbeiführen zu wollen, noch verfrüht. Der normale Reifungsprozeſs ist eben die Summe aller an der Reifung beteiligten Bakterienarten, und zwar in den richtigen Mischungsverhältnissen derselben. Am ehesten erfüllt man diese Bedingungen, wenn man zu der erhitzten Milch in der Reifung begriffenen Käse zusetzt. Diesen Weg schlugen Vff. mit günstigem Erfolge ein. In welchem Reifestadium sich das Impfmaterial befindet, ist nicht gleichgültig; für die Praxis scheint es am rationellsten zu sein, die erhitzte Milch mit $^1/_4$-reifem Käse zu impfen. (Schluſs folgt.) (Milch-Ztg. **29**. 242—45. 21/4. Proskau.) Proskauer.

A. Stocký, *Vanillin in Weinessig.* Vf. hat bei verschiedenen Essigsorten des Handels gelegentlich der Glycerinbestimmung ein Prod. abgeschieden, welches deutlich nach Vanillin roch, aus gröſseren Mengen des Essigs in Substanz dargestellt werden konnte und alle Rkk. des Vanillins zeigte. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3**. 235. April. Chem. Lab. der böhmischen Hochschule in Prag.) Woy.

A. Juckenack, *Beitrag zur Kenntnis des „fadenziehenden Brotes“.* Vf. stellt die bisherigen Veröffentlichungen über fadenziehendes Brot zusammen. Ein von ihm untersuchtes derartiges Brot war schwach sauer und hatte eine stark visköse, zu unzähligen Fäden leicht ausziehbare Krume. Diese war vollständig mit kleinen, sich im Laufe der Tage erheblich vergröſsernden bräunlichen Pünktchen durchsetzt. Nur durch Ausziehen dieser Stellen bildeten sich die Fäden. Als Urheber der Krankheit wurde Bacillus mesentericus fuscus Flügge identifiziert.

Aus dem gleichzeitig miteingelieferten Mehle, aus welchem das Brot gebacken worden war, wurde der Pilz gleichfalls gezüchtet. Durch Backproben wurde festgestellt, daſs dieser Pilz die Backofenhitze überdauert und innerhalb 28 Stunden bei Tagestemperatur die Brotkrankheit in ausgesprochenem Maſse erzeugt. Durch Überimpfung auf andere Backwaren wurden auch diese fadenziehend. Bei Besichtigung der Kunstmühle, aus der das Mehl stammte, und des Mehllagers des Bäckers ergab

sich, daſs der Bacillus sich in letzterem infolge feuchter und dumpfer Lagerung des Mehles derartig entwickelt hatte. Nach dem Genusse fadenziehenden Brotes sind Krankheitserscheinungen an Menschen und Tieren beobachtet worden.

Bei Graham-, Schrot- und ähnlichen porösen Broten finden sich neben dem das Fadenziehen verursachenden Pilz noch viele andere Bakterien, namentlich aber Schimmelpilze als Folge einer Luftinfektion. Gerade die Schimmelpilze scheinen befähigt zu sein, wenige primär im Brote vorhandene fadenziehende Bacillen auszubreiten und so eine mit den Schimmelpilzwucherungen Schritt haltende Infektion der ganzen Krume mit den fadenziehenden Bacillen allmählich zu verursachen. (Z. anal. Ch. **39**. 73—81. April. Vortrag auf der 71. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in München.) Woy.

C. Fränkel, *Über die Gesundheitsschädlichkeit von Kinderspielwaren — Puppengeschirren — mit hohem Bleigehalte.* Es handelt sich hier um die Frage, ob die von der Firma F. W. Gerlach in Naumburg hergestellten Spielwaren, insbesondere die als Eſs-, Trink- u. Kochgeräte für die Puppenstube dienenden Stücke, wegen ihres hohen Bleigehaltes nach § 1 des Gesetzes vom 25/6. 1887 zu verbieten seien. Diese Waren enthalten 35—40% Pb. In seinen Ausführungen schlieſst sich Vf. den von Gärtner in seinem Gutachten (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] **18**. 340; C. **99**. II. 969) abgegebenen Schluſsfolgerungen an, wonach jenen eine „gesundheitswidrige Beschaffenheit“ im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes nicht zukommt. Die Mengen von Blei, welche sogar unter Voraussetzungen, wie sie in praxi kaum jemals eine Rolle spielen werden, von sauren Speisen aufgenommen wurden, waren geringe und toxisch nicht ins Gewicht fallende. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] **19**. 319—26. April. [16/3.] Halle a. S.) Prosk.

J. Forster, *Über „holländischen“ Kakao. Ein Beitrag zum Verständnis der Bedeutung des Kakao als Genuſs- und Nahrungsmittel.* Vf. weist nach, daſs der „Blooker'sche Kakao“ die Anschuldigungen nicht verdient, die gegen ihn erhoben worden sind. Derselbe wird in den menschlichen Verdauungsorganen gut ausgenützt und beeinträchtigt nicht etwa die Verdauung der gleichzeitig verzehrten Milch — und wohl ebenso auch der Gebäcke —, sondern befördert sie sogar. Im besonderen ist dabei die günstige Einw. des Kakaozusatzes auf die Ausnützung der Salze oder Aschenbestandteile beachtenswert. Sämtliche dem holländischen Kakao gemachten Vorwürfe: schlechte Qualität, übermäſsige Parfümierung, Mangel an natürlichem Aroma und namentlich Schwerverdaulichkeit, trafen für das untersuchte Präparat nicht zu. Im Gegenteil, diese Kakaosorte besaſs nach den experimentellen Feststellungen die einem Genuſsmittel zukommenden, wichtigen Eigenschaften in ganz hervorragendem Maſse. Das Kakaopulver der „Internationalen Kakaofabriken“ wird aus auserlesenen reifen, gut fermentierten Samen in sachkundiger Weise dargestellt, ist von Schalenteilen frei und enthält keine fremden gesundheitsschädlichen Bestandteile. 100 g des Kakaopulvers der „Internationalen Fabriken“ in Amsterdam enthielten nach wiederholt ausgeführten Analysen:

Wasser	Feste Stoffe, darin:	N-haltige Substanz	Fette
5,9	94,1	20,0	31,0 g

Kohlehydrate und ähnliche Stoffe	Cellulose	Theobromin	Asche
30,9	4,4	1,5	6,3 g

In 100 g frischer Substanz wurden gefunden bei:

	Geschälten Bohnen ungeröstet	Geschälten Bohnen geröstet	Kakao-pulver
Wasser	5,7 g	1,8 g	5,9 g
Fette	54,3 g	55,2 g	31,0 g
Fettfreie Trockensubstanz	40,0 g	43,0 g	63,1 g

Die fettfreie Trockensubstanz enthielt (a. geschälte Bohnen, b. Pulver):

	N	Asche	K und Na	Ca und Mg	PO_4	SiO_2
a. ungeröstet . .	5,4	9,4	2,64	1,0	4,8	Spur
a. geröstet . . .	5,0	8,5	2,58	0,98	4,78	„
b.	5,1	10,0	3,81	0,98	3,97	„

(Hygien. Rdsch. **10.** 305—7. 1/4. Straſsburg i/E.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Friedrich C. G. Müller, *Apparat zum Schöpfen von Wasserproben aus beliebiger Tiefe.* Der in eine Bleiplatte *A* (Fig. 50) gelötete Bügel *B* hängt mittels einer Spiralfeder *E* und des Karabinerhakens *F* an dem Ringe einer Lotleine oder eines Meſsbandes. Im Bügel kann eine Flasche *D* von 400 ccm mit Hilfe der Klemmvorrichtung *c* befestigt werden. Die Flasche wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen und die beiden Bohrungen mit dem U-förmigen, aus einem Glasstäbchen hergestellten Stöpsel *H* verschlossen. Letzterer sitzt an derKette J, welche durch die Spirale hängt und mit ihrem oberen Ende im Ringe von *F* befestigt ist. Durch einen kurzen Ruck an der Leine wird, nachdem die Flasche bis zur gewünschten Tiefe eingesunken ist, der Stöpsel *H* herausgezogen, und das Wasser kann jetzt durch Rohr *G* die Flasche füllen. Der Apparat hat sich bisher bis zu Wassertiefen von 60 m gut bewährt. Bei gröſseren Tiefen wird man die Flasche statt mit Luft mit Benzin gefüllt einsenken. Der Apparat ist für 12 Mark vom Vf. zu beziehen. (Z. f. angew. Ch. **1900.** 388—89. 17/4. Brandenburg a/H.) WOY.

Fig. 50.

Theodor Meyer, *Zur Theorie des Schwefelsäurebildungsprozesses.* Vf. knüpft an die Ansicht von LOEW (S. 1040) an, daſs die Ursache, aus der die Schwefelsäurekammergase nach dem Eintritt in eine folgende Kammer plötzlich wieder in lebhafte Rk. treten, nicht die erneute Mischung der im Laufe der durchflossenen Kammer entmischten Gase sein könne. Vf. glaubt im Gegensatz zu LOEW, daſs die Bewegungsenergie der Teilchen ein kräftiger Faktor im Bleikammerprozeſs sei und die Form des Reaktionsraumes einen erheblichen Einfluſs auf die Rk. habe, wie die Betriebsergebnisse von Vf.'s Tangentialkammersystem mit ihrer doppelten Leistung be-

weisen. Eine zweite Ursache für die Belebung liegt in der Temperaturdifferenz zwischen den eintretenden mit W. gesättigten Gasen u. dem Kammerinhalte, welche zur Kondensation von W. führe. Derselbe Effekt wird wahrscheinlich auch innerhalb der Kammer zu erreichen sein, wenn durch künstliche Mittel für entsprechende Abkühlung der Kammergase gesorgt wird. Vf. hat deshalb in seiner ersten Tangentialkammer eine Wasserkühlungseinrichtung angebracht, über deren Erfolg noch berichtet werden soll. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 418—19. 24/4.) WOY.

J. C. A. Simon Thomas, *Die flüssige Kohlensäure des Handels.* Vf. hat aus Koks nach dem Vf. von OZOUF hergestellte, natürliche und aus Magnesit erhaltene fl. CO_2 analysiert. Als verunreinigende Gase wurden ermittelt Luft u. CO, welche hauptsächlich mit den ersten Teilen des Flascheninhalts entweichen. Die Probe war frei von SO_2, H_2S u. organischen Verunreinigungen. Die Luft enthielt 85,1 Vol. % N u. 14,9% O, ist also stickstoffreicher als gewöhnliche Luft. Der Wassergehalt der austretenden CO_2 bleibt unter 0,2 Vol. %. Der Rückstand in der Flasche bestand aus recht wechselnden Mengen W. u. Eisenoxyd. Eine möglichst CO freie CO_2 ist entschieden vorzuziehen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 386—88. 17/4. Marine-Lab. zu Amsterdam.) WOY.

G. Lunge, *Zur Kenntnis der granulierten Hochofenschlacken.* Bekanntlich sind gewisse basische Hochofenschlacken ein sehr gutes Material zur Cementfabrikation als hydraulischer Zuschlag zu Luftkalk, in welchem Falle sie eine den Puzzolanen ähnliche Rolle spielen. Diese Schlacken nehmen aber nur dann hydraulische Eigenschaften an, wenn sie granuliert, d. h. in feuerfl. Zustande durch Einlauf in bewegtes k. W. zur plötzlichen Erstarrung gebracht, nicht aber in gewöhnlicher Weise allmählich erkaltet und dann gemahlen worden sind. Man hat angenommen, dafs beim Einfliefsen der Schlacken vielleicht das W. mit den Silikaten zeolithartige Verbb. eingehe.

Vf. hat von einem Eisenwerke ein und dieselbe Schlacke granulieren, wie in gewöhnlicher Art erkalten lassen u. beide Prodd. analysiert. Eine chemische Wasseraufnahme konnte nicht konstatiert werden, so dafs die Zeoliththeorie verlassen werden mufs. Die %ische Zus. beider Schlacken war die gleiche, dagegen liefsen sich gewisse Unterschiede bei Behandlung mit dünnen Ätznatron- und Sodalsgg. erkennen. Die granulierte Schlacke enthielt nur sehr wenig freie SiO_2, d. h. solche, welche durch Soda leicht aufgelöst wird, dafür eine ziemlich grofse Menge durch 10—5%ige NaOH aufschliefsbare Silikate. Die langsam erkaltete Schlacke enthielt eine ganz erhebliche Menge freier SiO_2, dagegen äufserst wenig durch Lauge aufschliefsbare Aluminiumsilikate. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 409—12. 24/4. Techn.-chem. Lab. des Polytechnikums Zürich.) WOY.

R. E. Doolittle and W. H. Hess, *Obstweinessig: Seine festen Bestandteile und seine Asche.* Da in jüngster Zeit verfälschte Obstweinessige mit richtigem Gehalt an festen Bestandteilen in den Handel kamen, so untersuchten Vff. in dieser Richtung reine Obstweinessige. Aus den Resultaten ergiebt sich, dafs reine Essige beim Abdampfen einen Sirup von angenehmem Apfelgeruch hinterlassen, der polarisiertes Licht nicht dreht und FEHLING'sche Lsg. nach der Behandlung mit Bleiacetat, das alle färbende Substanz mitfällt, nicht oder nur wenig reduziert, während gefälschte Essige einen melasseartigen Rückstand von scharf saurem Geruch hinterlassen, der das polarisierte Licht stark dreht und FEHLING'sche Lsg. stark reduziert. In der Asche der gefälschten Essige traten Na und Ca besonders reichlich auf, so dafs anzunehmen ist, dafs dieselben aus Lsgg. von roher Soda, resp. Kalk u. von Glucose in verd. Essigsäure bestanden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 218—20. April. [12/3.] Michigan dairy & food departm.) RUFF.

J. König, *Zur Frage der unbeschränkten Zulässigkeit des Stärkesirups für die Bereitung von Nahrungsmitteln.* W. Fresenius u. Mayrhofer haben (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 35; C. **98**. II. 1061) sich für die vielseitige Verwendung des Stärkesirups zur Bereitung von Nahrungsmitteln, sei es mit oder ohne Angabezwang, ausgesprochen. In den Vereinbarungen zur einheitlichen Unters. und Beurteilung von Nahrungs- und Genuſsmitteln (Heft II. 108) ist dagegen der Zusatz von Stärkezucker oder Sirup für unstatthaft erklärt und muſs also deklariert werden. Vf. setzt auseinander, weshalb er seine derartige Forderung für gerechtfertigt hält. Der Stärkezucker und namentlich sein Anhydrid, das Dextrin, verhalten sich physiologisch verschieden gegen Enzyme wie Rohrzucker. Stärkezucker ist erheblich billiger, von geringerer Süſskraft, ermöglicht vom eigentlich wertvollen Anteil, dem Fruchtsaft, weniger zu nehmen als bei Rohrzuckerverwendung, um das Auskrystallisieren zu verhindern, wie infolge der gröſseren Viskosität die Möglichkeit gegeben ist, bei gleicher Dickfl. eine geringere Stoffmenge überhaupt zu verwenden.

Betreffs der Dickfl. hat Vf. vergleichende Verss. mit Lsgg. von Rohrzucker, Stärkezucker und Sirup angestellt unter Benutzung des Viskosimeters nach Engler und des Konsistenzmessers nach Weiss, welche bei Lsgg. mit 60% Trockensubstanz für die Stärkepräparate eine 2—2,5fach gröſsere Zähfl. ergaben. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3**. 217—21. April. Münster i. W.) Woy.

A. Binz und **F. Rung**, *Über die Wirkungsweise des Alkalis in der Indigoküpe.* (Dritte Mitteilung über Indigofärberei. Vgl. Z. f. angew. Ch. **1898**. 957; C. **98**. II. 1226 und Z. f. angew. Ch. **1899**. 489 u. 515; C. **99**. II. 235.) Über die Abhängigkeit der Indigofixation von der Alkalität der Küpe liegen noch keine quantitativen Bestimmungen vor. Ein gewisser Überschuſs von Alkali über die vom Indigweiſs gebundene Menge ist notwendig, ein Zuviel wirkt aber schädlich, besonders bei Anwendung von NaOH, nicht so sehr bei CaO. Vff. stellen durch vergleichende, unter völlig denselben Bedingungen vorgenommene Verss. fest, daſs die Intensität der mit einer Kalkküpe erzielten Färbung abnimmt, wenn in der Küpe der Kalk durch NaOH ersetzt wird. Bei einer Steigerung der Alkalität bis zu 0,4—0,7 g NaOH in 100 ccm wird nur noch halb so viel fixiert, wie aus einer Indigweiſscalciumlsg. Von der Dauer des Färbens und Vergrünens scheint die Färbung unabhängig zu sein. Ein Kalküberschuſs macht sich nicht in dieser Weise bemerkbar, die Ausfärbungen waren gleich stark. Die Verss. geben auch einen Beitrag zu der Frage, ob die Faser nur Indigweiſs aus der Küpe aufnimmt, oder auch Alkali, sei es Kalk oder Ätznatron auf die Faser geht. Letzteres ist zu bejahen, es scheint aus der Kalkküpe unverändertes Indigweiſscalcium auf die Faser aufzuziehen.

Über krystallinisches Indigweiſs. Bei Verss., eine Hydrosulfitküpe mit möglichst wenig NaOH anzusetzen, erhielten Vff. eine prachtvoll krystallinische Leukoverb. des Indigos, welche sich als reines Indigweiſs herausstellte und keine Doppelverb. mit Hydrosulfit war. Es gelang, dieselben Krystalle zu erhalten, wenn man 50 ccm einer Küpe von 30 g Indigotin, 30 g Zinkstaub und 30 g NaOH zu 1 l in einen mit CO_2 gefüllten Kolben in eine sd. Lsg. von 1,6 ccm Eg. in 50 ccm A. hineinpipettierte. Beim Erkalten schieden sich die Krystalle in Blättchen aus, welche an stark lichtbrechende Glimmerschüppchen erinnerten. Man erhält sie ferner durch einstündiges Kochen von 10 g Indigo, 7 g Zinkstaub, 60 ccm A., 15 ccm W. und 1,5 g $CaCl_2$ unter Einleiten von CO_2 auf dem Wasserbade. Die Lsg. nimmt auf der Faser eine tiefblaue Färbung mit prachtvollem Kupferglanz an, der Indigo ist aber nicht im geringsten fixiert und läſst sich abklopfen, so daſs echte Färbungen nur mit Indigweiſsalkali zustandekommen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 412—18. 24/4. Pharmak. Inst. d. Univ. Bonn und Siegfeld bei Rolffs & Co.) Woy.

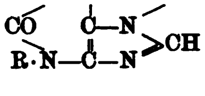
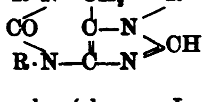
J. J. Hazewinkel, *Ein neuer Indigo, dessen Analyse und die des Indigo rein B. A. S. F.* Durch ein neues chemisch-technisches Verf. erreicht Vf. nicht nur eine um 50—80% gesteigerte Ausbeute aus der Indigopflanze, sondern der gewonnene Indigo ist auch erheblich reiner. Zur Bestimmung wählte Vf. die titrimetrischen und kolorimetrischen Methoden unter Zugrundelegung des Indigo rein B. A. S. F. Dieser hatte aber nicht, wie bisher angegeben, 98,5% reines Indigotin, sondern höchstens 94,38%. Der nach Vf.'s Verf. erhaltene Indigo wird 1,50% Asche, 0,75% W. u. 6% Eg.-Extrakt enthalten. Der Rest von 91,75% zeigt 99,17% reines Indigotin, so dafs in Prozenten des Indigo vorhanden sind 91,0% Indigotin und 0,75% andere Stoffe. (Chem.-Ztg. **24.** 339—40. 21/4. Versuchsstation f. Indigo zu Klaten, Java.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Elektrochemie. **Anilinölfabrik A. Wülfing**, Elberfeld, *Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Halogennitrobenzolen, Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolcarbonsäuren zu Azo- und Hydrazokörpern.* Das im Hauptpatent 100234 beschriebene Verf. zur elektrolytischen Red. von Nitrobenzol u. Nitranisol, sowie deren Homologen in einer durch Alkalisalze organischer SS. leitend gemachten Kathodenfl. läfst sich auch auf Halogenderivate, Sulfosäuren und Carbonsäuren des Nitrobenzols anwenden. Die Endprodd. dieser Reduktion in schwach alkal. Lsg. — die Hydrazokörper — können auf bekannte Weise in die entsprechenden substituierten Benzidine umgelagert werden. Dagegen liefern die drei Nitrophenole keine Azokörper, von den Nitranilinen führt das m-Nitranilin zum *m-Diamidoazobenzol.* Dargestellt wurden nach der Patentschrift: 1) das *m-Dichlorazobenzol*, das aus dem zunächst durch elektrolytische Reduktion des m-Nitrochlorbenzols entstandenen, in gelblichen feinen Nadeln krystallisierenden Azoxykörper bei weiterer Einwirkung des elektrischen Stromes entsteht. Der Azokörper krystallisiert in feinen rotgelben Nadeln, alk. in verd. Spiritus. Bei weiterer elektrolytischer Reduktion geht er in das *m-Dichlorhydrazobenzol* über, das auf Zusatz von W. zu der alkoh. Lsg. in feinen weifsen Nadeln, die sich an der Luft schnell röten, gefällt wird und in bekannter Weise leicht in das entsprechende *m-Dichlorbenzidin* umgelagert wird. 2) Die *Azobenzol-m-disulfosäure*, aus m-Nitrobenzolsulfosäure, gelbliche, schwach rotgefärbte Nadeln, die bei weiterem Elektrolysieren in die *Hydrazobenzol-m-disulfosäure* (Natriumsalz: feine weifse Nadeln) übergeht, welche durch Umlagerung die *Benzidin-m-disulfosäure* ergiebt. Die *o-u-m-Nitrobenzoësäuren* bilden in gleicher Weise je nach der Dauer der Reduktion die bereits bekannten *Azo-* und *Hydrazobenzoësäuren*, welche die *Diamidodiphensäuren* liefern. (Patentbl. **21.** 355. DRP. 108427. 21/10. 98.; Zus.-Pat. zu 100234. 4/1. 98.; vgl. C. **99.** I. 720.)

C. F. Böhringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung sauerstoffärmerer Basen aus alkylierten Xanthinen durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung.* Durch elektrolytische Reduktion von alkylierten Xanthinen der allgemeinen Formel I., z. B. Caffeïn und Theobromin, erhält man Derivate eines Dihydrooxypurins, welche wahrscheinlich der allgemeinen Formel II. entsprechen. Die

I.  II. 

Reduktion der Xanthinbasen wird zweckmäfsig in schwefelsaurer Lsg. unter Verwendung von Bleielektroden und eines Thondiaphragmas vorgenommen. Die Desoxyxanthinbasen (*Desoxycaffeïn* und *Desoxytheobromin*) sollen als Genufsmittel und Arzneimittel dienen. Das Desoxycaffeïn krystallisiert bei Ggw. von W. mit einem

Molekül Krystallw., welches im Vakuum über Schwefelsäure, rascher beim Erhitz auf 100° entweicht. Der wasserfreien Substanz kommt die Formel $C_8H_{12}N_4O$ zu ihre Entstehung aus Caffeïn vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 2H_2 = C_8H_{12}N_4O_2 + H_2O.$$

Das Desoxycaffeïn schm. wasserfrei bei 147—148°, ist sll. in W., A., Chlf. u. Aceton, schwerer in Essigäther, kaum in Ä. Das gut krystallisierende, in W. l. Hydrochlorat wird aus der Lsg. der Base in Chlf. durch gasförmige Salzsäure k.. als weifse Krystallmasse erhalten.

Das Desoxytheobromin krystallisiert aus der h. wss. Lsg. beim Erkalten m 2 Mol. Krystallw., welche bei 100° rasch entweichen.

Der wasserfreien Substanz kommt die Formel $C_7H_{10}N_4O$ zu; die Substanz sch bei 115°, ist sll. in h. W., schwer in k. W. A. nimmt die wasserhaltige Substanz leicht, die wasserfreie schwer auf; Chlf. nimmt umgekehrt die wasserfreie leicht u. die wasserhaltige schwer auf. Ä. löst Desoxytheobromin fast gar nicht. Zur Das des gut krystallisierenden Hydrochlorats löst man wasserhaltiges Desoxytheobromin in 5 Teilen A. durch Erwärmen und versetzt mit etwas mehr als der berechne Menge Salzsäure. Das Hydrochlorat fällt dann vollständig als Krystallmasse au (Patentbl. **21**. 483. DRP. 108577. 29/12. 98.)

Elektrochemie. **Société chimique des Usines du Rhône, anct Gilliard P. Monnet & Cartier**, Lyon, *Verfahren zur Darstellung von Eosin und andern Halogenderivaten der Fluoresceïngruppe mit Hilfe des elektrischen Stromes.* Durch Einwirkung von Halogenen auf Fluoresceïne in alkalischer Lösung unter de Einflufs des elektrischen Stromes können die Eosine in grofser Reinheit erhalten werden. Diese Umwandlung läfst sich mit der theoretischen Menge Halogen ausführen, was bei Brom und Jod sehr wichtig ist. Nebenprodukte, wie sie bei der gewöhnlichen Darstellungsweise der Eosine, Erythrosine etc. auftreten und die Ausbeute an reinem Farbstoff beeinträchtigen, treten bei dem vorliegenden Verfahren nicht auf. Dieser glatte Reaktionsverlauf ist dadurch erreicht worden, dafs das Halogen in den Anodenraum gegeben wurde, so dafs die Halogenwirkung in erster, ein eventuell oxydierende Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffes nur in zweiter Linie zur Wirkung kommt. Es wird z. B. 1 kg Fluorescein in einer Lsg. von 1 kg Soda in 30 kg W. gel., und 1 kg Brom unter Umrühren eingetragen. Die Lsg. wird sodann der Elektrolyse unterworfen, welche in einem mit Diaphragma versehenen Gefäfs vorgenommen wird. Eine verd. Lsg. von Natronlauge oder Soda dient als Kathodenflüssigkeit. Als Kathode verwendet man Eisenblech oder Eisendrahtnetz, als Anode Platindrahtnetz. Man elektrolysiert mit einer Stromstärke von 2—3 Amp. pro Quatratmeter, während man die Fl. durch eine geeignete Vorrichtung in Bewegung hält. Je nach der Dauer der Elektrolyse ist man in der Lage, Töne vom Orangegelb bis zum bläulichen Roth zu erzielen. Man unterbricht die Elektrolyse, wenn die gewünschte Nüance erhalten ist. Die Fl. wird in bekannter Weise auf Eosin verarbeitet, welches in den meisten Fällen ohne weitere Reinigung in den Handel gebracht werden kann. Oder es wird 1 kg Fluorescein in einer Lsg. von 1 kg Soda in 30 kg W. gel. Danach werden 1,5 kg fein gemahlenes Jod eingetragen. Nachdem letzteres in Lsg. gegangen, wird die Elektrolyse vorgenommen, wie vorstehend ausgeführt ist. Durch Aufarbeitung der Lösung erhält man das volle, in bläulichroten Tönen färbende Tetrajodfluoresceïn (Erythrosin). Ersetzt man in den angeführten Beispielen das Fluoresceïn durch Di- und Tetrachlorfluoresceïn und verfährt wie dort angegeben, so erhält man bromierte und jodierte Di- und Tetrachlorfluoresceïne. Alefeld und Vaubel (Chem.-Ztg. **1898**. 297) haben bereits auf analoge Weise rote Farbstoffe dargestellt, von denen sie annehmen, dafs sie mit dem des Patents 2618 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1950) identisch seien. (Patentbl. **21**. 448. DRP. 108838. 12/2. 99.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten des Anthrachinons.* Löst man Anthrachinon bei niederer Temperatur in rauchender Schwefelsäure u. läfst Brom darauf einwirken, so tritt schon bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur (40—60°) Rk. ein, analog den Patenten 50177 und 99314 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. R. 131 und C. **90**. I. 702 und **99**. I. 399). Aus dem Reaktions-

lassen sich durch Extraktion mit heißem Nitrobenzol zwei von einander verschiedene Bromderivate des Anthrachinons gewinnen, die gemäß Patent 107730 (vgl. nachfolgend unter „Farbstoffe") zur Darstellung von Wollfarbstoffen Verwendung finden. Zur Trennung beider extrahiert man zunächst mit Aceton, um leicht lösliche Beimengungen zu entfernen, und behandelt den Rückstand mit 10 Teilen siedendem Nitrobenzol, wobei das leicht lösliche Bromanthrachinon (Bromanthrachinon A) in Lsg. geht. Beim Erkalten scheidet es sich aus der Nitrobenzollsg. in feinen Krystallen aus. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Xylol oder Nitrobenzol erhält man es rein in Form von gelben Nadeln. Eine Brombestimmung ergab 62,17 % Brom, mithin ist der Körper wahrscheinlich ein Tetrabromanthrachinon, welches 61,07 % Brom verlangt. F. 295°.

Der in Nitrobenzol ungelöst gebliebene Rückstand enthält das andere Prod. (Bromanthrachinon B), welches in allen organischen Lösungsmitteln swl. ist, in fast reiner Form. Man erhält es ganz rein durch Umkrystallisieren aus viel Nitrobenzol, aus welchem es sich in feinen gelben Nädelchen ausscheidet. Eine Brombestimmung ergab hier 72,83 % Brom. Es ist mithin augenscheinlich ein Heptabromanthrachinon, welches 73,58 % Brom verlangt. F. 350°. Die Lsg. des Körpers A in Anilin ist anfangs rotbraun, beim Kochen in Violettrot übergehend, des Körpers B (in der Kälte unl.) beim Kochen erst braunrot, dann grün; in konz. Schwefelsäure: Körper A, in der Kälte wl., beim Erhitzen rotgelb; Körper B, in der Kälte und Wärme swl. mit gelber Farbe. (Patentbl. **21**. 432. DRP. 107721. 18/10. 98.)

Adolf Strebel, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Cyklocitral aus Citral und Cyanessigsäure.* Die gemäß den Patenten 73089 u. 75062 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. R. 319 u. 768; C. **94**. I. 807 u. II. 184) ausführbare Umlagerung der Glieder der Citralreihe in cyklische Isomere (Pseudojonon in Jonon, Geraniumsäure in Isogeraniumsäure) läßt sich auf einem Umwege auch auf Citral selbst anwenden. Citral wird mit Cyanessigsäure, bezw. einem Salz oder Ester dieser S. zu *Citralidencyanessigsäure* (bezw. Salz oder Ester) kondensiert. Das Prod. wird nach dem durch das Patent 75062 geschützten Verf. in die entsprechende cyklische Verb. (schwer flüssiger Sirup) umgewandelt und alsdann bei ausreichend hoher Temperatur mit Alkalilauge, bezw. Alkalilauge unter Zusatz eines Oxydationsmittels behandelt. Aus dem Reaktionsprod. wird das Cyklocitral durch fraktionierte Dest. gewonnen. Das so dargestellte Cyklocitral ist eine wasserhelle Fl., die in der farblosen Auflösung von Rosanilin in wss. schwefliger Säure eine violette Färbung hervor ruft; sie reduziert aus ammoniakal. Silberlsg. metallisches Silber und bildet ein krystallisiertes Semicarbazon von schwankendem F. Cyklocitral wird durch dieses Verhalten als Aldehyd charakterisiert. Cyklocitral soll zur Darst. von β-Jonon dienen. Die chemische Natur des Cyklocitrals wird durch die in alkal. Lsg. eintretende Kondensation von Cyklocitral mit Aceton direkt zu β-Jonon in schärfster Weise gekennzeichnet. (Patentbl. **21**. 387. DRP. 108335. 11/9. 98.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Alphoxylacetamiden.* Das Verf. des Hauptpatentes u. dessen Zusatzpatentes 102892 (vgl. C. **99**. II. 462) ist nicht nur auf die dort angegebenen Phenolderivate beschränkt. Man kann nämlich Derivate des Acetamids von der Formel:

$$(XO)CH_2\cdot CO\cdot NH_2 \quad [XO = \text{Alpholrest}]$$

erhalten, indem man Chloracetamid mit den Salzen beliebiger Alphole zur Rk. bringt:

$$(XO)\cdot Me + Cl\cdot CH_2CONH_2 = (XO)CH_2CONH_2 + MeCl \quad [Me = \text{Alkalimetall}].$$

So können die entsprechenden Alphoxylacetamide aus Phenol, Guajacol, α-Naphtol, β-Naphtol, p-Nitrophenol, Salicylamid und Tribromphenol hergestellt werden. Das Verf. kürzt dasjenige nach Patent 96492 (C. **98**. I. 1252) erheblich ab. Die Patentschrift beschreibt die Darst. von 1) *Phenoxylacetamid*, $C_6H_5O\cdot CH_2CONH_2$, aus Phenol u. Chloracetamid, farblose Blättchen, F. 101—102°, identisch mit dem von Fritzsche (J. pr. Chem. [2] **20**. 277) aus Phenoxylessigsäureester erhaltenen Körper. 2) *Guaacoxylacetamid*, $CH_3\cdot O(1)C_6H_4.O(2)CH_2.CONH_2$, aus Gayacol u. Chloracetamid, farblose Nadeln (F. 137—139°), geruchlos, schwach bitter schmeckend, ll. in heißem W. und A., wl. in kaltem Wasser. 3) α-, bezw. β-*Naphtoxylacetamid*, $C_{10}H_7OCH_2CONH_2$, aus α-, bezw. β-Naphtol und Chloracetamid, aus Wasser oder Alkohol, ersteres in

farblosen Blättchen vom F. 155°, letzteres in farblosen Nadeln vom F. 147° krystallisierend. Die Körper sind mit den von SPICA (Gaz. chim. ital. **16.** 438 u. ff.) aus den entsprechenden Naphtoxylessigestern erhaltenen identisch. 4) *p-Nitrophenoxylacetamid*, $NO_2(1) \cdot C_6H_4 \cdot O(4)CH_2CONH_2$, farblose Prismen oder Nadeln, F. 154—156°; sie sind geruchlos u. lösen sich schwer in W. u. k. A., leicht in heifsen A. 5) *Acetamidäthersalicylamid*, $H_2N \cdot O(1)C \cdot C_6H_4 \cdot O(2)CH_2 \cdot CONH_2$, aus Salicylamid und Chloracetamid, farb-, geruch- u. geschmacklose Nadeln, F. 208—210°, wl. in k. W., leichter in h. l. 6) *Tribromphenoxylacetamid*, $Br_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, aus Tribromphenol und Chloracetamid, geruchlose, bitter schmeckende Krystalle, F. 200°, in k. W. und A. wl., leichter l. in h. A. (Patentbl. **21.** 387. DRP. 108342. 8/4. 98.; Zus.-Pat. zu 102315. 9/2. 98.; vgl. C. **99.** I. 1262.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Acetamidestern aromatischer Carbonsäuren.* Chloracetamid tritt nicht nur mit den Salzen von Phenolen, bezw. Alpholen (vgl. die Patente 102315, C. **99.** I. 1262 und 108342, vorstehend) in Rk., sondern auch mit den Salzen aromatischer Carbonsäuren. So wird aus Kaliumsalicylat und Chloracetamid gemäfs folgender Gleichung *Salicylsäureacetamidester* erhalten:

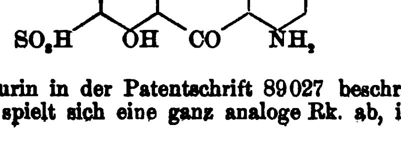
$$C_6H_4{<}^{CO \cdot OK}_{OH} + Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 = KCl + C_6H_4{<}^{CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2}_{OH}.$$

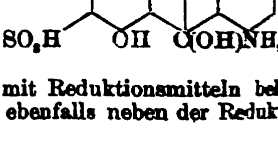
Diese Rk. geht schon unter 100° leicht vor sich, während die bekannte (vgl. LIEBIG's Ann. **208.** 273) Einw. von Chloressigester auf die Salze aromatischer Carbonsäuren unter diesen Bedingungen noch nicht stattfindet (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27.** 2802). Die Prod. sollen in der Medizin Verwendung finden. Die Darst. erläutert folgende Beispiele:

4,16 kg Kaliumsalicylat werden mit 1,92 kg Chloracetamid und 4,8 kg A. ca. 16 Stunden lang am Rückflüfskühler zum Kochen erhitzt; sodann wird das Gemisch in 5 l h. W. eingegossen; nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit W. gewaschen und 1—2 mal aus etwa 50 Tln. W. umkrystallisiert. Der Salicylsäureacetamidester krystallisiert aus W. in farblosen Nadeln, F. 142—144°. Die Verb. ist in W. in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich ll.; in A. löst sie sich leicht, in Ä. schwieriger. Merkwürdigerweise löst sie sich auch in Sodalösung, ohne dafs jedoch hierbei Kohlensäure entwickelt wird. (Patentbl. **21.** 482. DRP. 108549. 18/5. 98.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonsulfosäuren.* *1·4₁-Diamidoanthrachinon* wird in rauchender Schwefelsäure von 20—40% SO_3-Gehalt gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit festem Natriumnitrit versetzt. Durch darauffolgendes Erhitzen auf 100—130°, Eingiefsen der Schmelze in W. und Aussalzen wird *Anthrarufinsulfosäure* gewonnen. Diese ist in W. mit braungelber, in Natronlauge mit schön roter Farbe l., in A. ist sie unl. In konz. Schwefelsäure l. sie sich mit rötlichgelber Farbe, die auf Zusatz von Borsäure prachtvoll karmoisinrot wird und eine starke rotgelbe Fluorescenz annimmt. Die Anthrarufinsulfosäure färbt ungebeizte Wolle in gelben Tönen an; sie ist ein wichtiges Ausgangsmaterial zur Darst. von Farbstoffen. *1·3-Diamidoanthrachinon* liefert die entsprechende *Xanthopurpurinsulfosäure*, *1·1₁-Diamidoanthrachinon* die entsprechende *Chrysazinsulfosäure.* (Patentbl. **21.** 355. DRP. 108459. 25/12. 97.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Leukoamidooxyanthrachinonen.* Wenn man die Diamidoanthrarufindisulfosäure (Formel I.) in derselben Weise, wie es für Hexaoxyanthrachinon, bezw.

I. 

II. 

Purpurin in der Patentschrift 89027 beschrieben ist, mit Reduktionsmitteln behandelt, spielt sich eine ganz analoge Rk. ab, indem hier ebenfalls neben der Reduktion

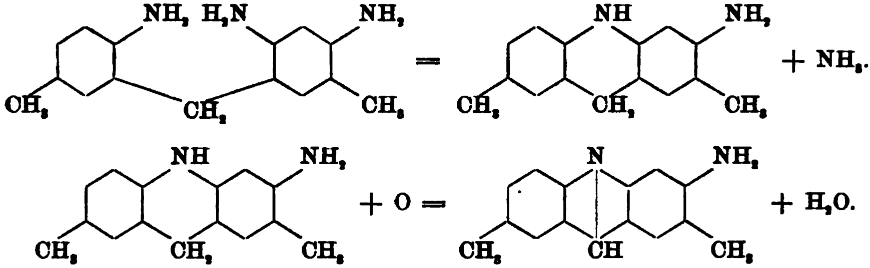
der Ketogruppen eine Abspaltung der in β-Stellung sich befindenden negativen (Sulfo)-Gruppe eintritt.

Aus der Disulfosäure entsteht eine Leukomonosulfosäure der Formel II., u. zwar entstehen je nach der Stärke der Reduktion zwei äußerlich verschiedene Leukoverbb., und zwar wird die gelbe Lsg. der einen in Schwefelsäure bei Zusatz von Borsäure intensiv blau, während die der anderen unverändert bleibt. Ganz analog verläuft die Reduktion, wenn man von der Diamidochrysazindisulfosäure (Patent 100136; C. **99.** I. 655) ausgeht.

Die neuen Leukoverbb. sind dadurch von hohem technischem Wert, daß sie sich ebenso, wie die Prodd. des Hauptpatentes, mit Aminen zu wertvollen Farbstoffen kondensieren lassen. Durch Oxydation gehen sie leicht und quantitativ in die *Diamidoanthrarufin-*, bezw. *-chrysazinmonosulfosäure* über. Somit gestattet das neue Verf., auf äußerst glatte Weise zu den technisch höchst wertvollen Diamidomonosulfosäuren zu gelangen. (Patentbl. **21.** 388. DRP. 108578. 7/2. 99.; Zus.-Pat. zu 89027. 13/10. 95.; vgl. I. Zus.-Pat. 95271 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** R. 1029; C. **98.** I. 814.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Jodoleiweißverbindungen.* Man versetzt eine Eiweißlsg. mit Jodol, das in verd. Natronlauge gel. ist, und neutralisiert sofort mittels Salzsäure. Das sich nun ausscheidende Jodoleiweiß wird dann abfiltriert, ausgewaschen, abgepreßt, getrocknet und gepulvert. Dieses Pulver ist schwach gelblich gefärbt, geruch- und geschmacklos; in den üblichen Lösungsmitteln ist es unl., es l. sich nur in verd. Alkalien auf. Die neue Verb. soll als innerliches Arzneimittel dienen. (Patentbl. **21.** 453. DRP. 108904. 1/2. 99.)

Farbstoffe. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung gelber basischer Akridinfarbstoffe.* Die Triamidodiphenylmethanderivate des Patentes 107718 (vgl. S. 1111) gehen durch Ammoniakabspaltung und Oxydation in Amidoakridinfarbstoffe über. Der Prozeß läßt sich z. B. durch folgende Formeln wiedergeben:



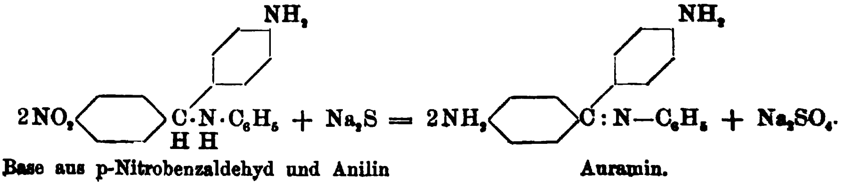
Zur Bildung des Farbstoffmoleküls ist hiernach somit nur 1 Mol. Diamin erforderlich, während 1 Mol. der Diamidoakridinfarbstoffe nach den Patenten 52324 und 59179 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **23.** R. 715 u. **24.** R. 933; C. **90.** II. 864 u. **92.** I. 423) 2 Mol. des teuren Diamins erfordert. Statt von den fertigen Triamidodiphenylmethanen auszugehen, kann man auch deren Darst. mit den weiteren Rkk. der Farbstoffbildung in der Weise verbinden, daß man die durch Reduktion von o-Nitrobenzylanilin, -o- und p-Toluidin, -xylidin etc. gewonnenen o-Amidobenzylbasen oder die aus p-Toluidin und Formaldehyd, bezw. m-Xylidin und Formaldehyd darstellbaren Homologen mit den Chlorhydraten von m-Diaminen erhitzt. Es bilden sich dann in der Schmelze die Triamidobasen, die unter den herrschenden Umständen sogleich unter Ammoniakabspaltung in Dihydroakridinkörper übergehen. Als Oxydationsmittel können Nitrokörper, Azokörper, Chloranil oder ähnlich wirkende Substanzen dienen. Der Zusatz von Oxydationsmitteln ist jedoch nicht notwendig, da auch ohne diese Farbstoffbildung eintritt. Es werden z. B. gleiche Teile o-Amidobenzylanilin (oder eines seiner Homologen) u. m-Toluylendiaminchlorhydrat in einem mit Rührwerk versehenen Kessel langsam auf 180—190° angeheizt. Man hält nun die Temperatur auf dieser Höhe, bis eine dickflüssige Schmelze entstanden ist und eine Zunahme der Farbstoffbildung nicht beobachtet wird. Die erkaltete Schmelze

wird zerkleinert und in einem Abtreiber der Behandlung mit h. W. und Wasserdampf unterworfen. Es geht dann das bei der Rk. abgespaltene Amin der o-Amidobenzylbase mit dem Wasserdampf über. Die zurückbleibende Farbstofflösung wird filtriert und der Farbstoff ausgesalzen. Oder es werden 22 Teile o-Amidobenzyl-p-toluidin (erhalten durch Kondensation von Anhydroformaldehyd-p-toluidin mit p-Toluidin (Patent 105797; vgl. S. 496), 15 Teile p-Toluidin und 20 Teile m-Phenylendiaminchlorhydrat unter Zusatz von 4 Teilen Nitrobenzol und 1 Teil Eisenchlorür in einem mit Rührwerk versehenen Kessel langsam auf 180—190° erhitzt und die M. bis zur Vollendung der Farbstoffbildung auf dieser Höhe gehalten. Die Aufarbeitung der Schmelze erfolgt wie oben. Die so erhaltenen Farbstoffe bilden dunkle, in h. W. leicht mit rötlichgelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz lösliche Pulver. Ammoniak und Alkalien fällen aus der wss. Lsg. die Basen als gelbe Ndd., die in A. und Ä. mit schwach gelber Farbe und starker Fluorescenz l. sind.

Die Farbstoffe eignen sich besonders zum Färben von tannierter Baumwolle u. Leder. (Patentbl. **21.** 397. DRP. 107626. 13/3. 98.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung neuer stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthracenreihe.* Läfst man auf die in dem Patent 107721 (vergl. vorstehend unter „Organische Verbindungen, verschiedene“) beschriebenen Bromderivate des Anthrachinons primäre aromatische Amine einwirken, so gelangt man leicht und glatt zu Produkten, welche den im Patente 86150 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 371) beschriebenen Farbkörpern aufserordentlich ähnlich sind. So lassen sich dieselben zum Beispiel durch Behandeln mit Sulfierungsmitteln in violette bis grüne Wollfarbstoffe überführen, die von hervorragender Echtheit sind. Die Kondensation wird zweckmäfsig bei der Siedetemperatur des betreffenden Amins ausgeführt, sie verläuft alsdann ohne Kondensationsmittel und in kurzer Zeit. Das Bromanthrachinon A liefert bei der Kondensation violette Prodd., während aus dem Bromanthrachinon B (je nach der Dauer der Rk.) gelbgrüne, bezw. blaugrüne Farbstoffe entstehen. Es werden z. B. 10 kg Bromanthrachinon B mit 100 kg p-Toluidin gekocht. Zunächst löst sich das Prod. mit braunroter Farbe, welche nach und nach in Grün übergeht. Sobald dieser Farbenumschlag eingetreten ist, unterbricht man die Rk. (längeres Erhitzen hat die B. des im nächsten Beispiel zu beschreibenden blaugrünen Farbstoffes zur Folge), läfst auf 80° erkalten und vermischt mit dem gleichen Volum A. Beim Erkalten scheidet sich der grüne Farbstoff aus, während der in geringen Mengen gebildete blaugrüne Farbstoff in Lsg. bleibt. Man erhält den grünen Farbstoff in reiner Form durch Extrahieren mit k. Aceton und Umkrystallisieren aus Pyridin, aus welchem er sich in kleinen, dunkel glänzenden Krystallen abscheidet. Er löst sich in h. Anilin u. Pyridin mit hellgrüner Farbe, die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelb, beim Erhitzen schlägt die Farbe in Grün um. Die Sulfosäure des so erhaltenen Prod. färbt chromgebeizte u. ungebeizte Wolle in sehr echten gelbgrünen Tönen an. Zur Sulfierung trägt man 10 kg des so erhaltenen Kondensationsprod. in 100 kg Monohydrat ein und erhitzt bis zur Wasserlöslichkeit auf 60°. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in Eisw. gegossen u. die Sulfosäure in bekannter Weise isoliert. In vollständig analoger Weise verläuft die Sulfierung bei Anwendung der anderen Kondensationsprodd. (Patentbl. **21.** 445. DRP. 107730. 21/10. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Auraminen.* Werden die nach dem Patent 106497 (vgl. S. 740) aus Nitrobenzaldehyden und Aminen darstellbaren, in der CH_2-Gruppe substituierten Amidobenzylanilinderivate gemäfs dem Hauptpatent mit Schwefelalkalien erhitzt, so entstehen Auramine. So verläuft z. B. die Rk. zwischen der Base aus p-Nitrobenzaldehyd und Anilin und Schwefelnatrium im Sinne folgender Gleichung:



Base aus p-Nitrobenzaldehyd und Anilin — Auramin.

Man verfährt z. B. folgendermaſsen:

32 Tle. gepulverte Base aus p-Nitrobenzaldehyd u. Anilin werden in 100 Tln. A. suspendiert, eine Lsg. von 24 Tln. Natriumsulfid (bezw. der äquivalenten Menge eines anderen Schwefelalkalis oder Schwefelerdalkalis) u. 6,4 Tle. Schwefel in 25 Tln. W. zugegeben u. unter Umrühren erwärmt. Unter intensiver Rotgelbfärbung geht bald alles in Lsg. und die Fl. gerät in lebhaftes Sieden. Nach achtstündigem Erwärmen wird der A. abdestilliert und das rückständige rotgelbe Öl zur Entfernung der anorganischen Salze mehrere Male mit W. gewaschen.

Das so erhaltene Auramin stellt ein rotgelbes, zähes Öl dar, das bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Es löst sich leicht in verdd. SS. mit intensiv rötlichgelber Farbe. Ein Überschuſs von S. entfärbt die Lsg. schnell, namentlich in der Wärme. Wird die entfärbte Lsg. alkal. gemacht u. mit Wasserdampf destilliert, so geht Anilin über u. als Rückstand bleibt ein in Ä. u. A. swl. Körper vom F. 236°, der sich als identisch mit dem bekannten *p-Diamidobenzophenon* erwies (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 110). Das durch Reduktion der aus p-Nitrobenzaldehyd u. o-Toluidin erhältlichen Base entstehende Auramin ist dem vorstehenden ähnlich; durch SS. wird es in o-Toluidin und Diamidophenyltolylketon gespalten (vergl. LIEBERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1929). Die nach diesem Verf. darstellbaren Auramine haben als Farbstoffe keinen Wert; sie sind lediglich Zwischenprodukte bei der Darst. von Diamidobenzophenon u. Homologen, da sie wie alle Auramine mit SS. die bekannte Spaltung in Keton und Amine erleiden. (Patentbl. **21**. 360. DRP. 108346. 13/3. 98.; Zus.-Pat. zu 99542. 5/11. 97.; vgl. C. **99**. I. 238.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines neuen Rhodaminfarbstoffes.* Das durch Einw. von Monoäthylamin auf Dichlorfluoresceïnchlorid (Derivat von Dichlorphtalsäure) entstehende Dichlordiäthylrhodamin (engl. Pat. 9600 vom Jahre 1888) geht durch Sulfierung in einen wertvollen Farbstoff über. Es werden z. B. 25 kg Dichlordiäthylrhodamin in 150 kg Monohydrat bei etwa 40° gel. und dann mit der Vorsicht, daſs die Temperatur nicht über 35—40° steigt, 150 kg Oleum von 20%, langsam zugefügt. Man rührt ca. 3 Stdn., bezw. so lange, bis eine Probe sich in Soda gut löst, gieſst in k. W., filtriert die gefällte Sulfosäure ab, löst sie in Soda und dampft die filtrierte Natronsalzlsg. zur Trockne. Man erhält so den Farbstoff als dunkelrote, metallglänzende M., zerrieben als dunkelrotes Pulver. Er löst sich in W. leicht mit prächtig roter Farbe u. grüner Fluorescenz. Die wss. Lsg. nimmt bei Zusatz von SS. eine blauere, mit der des Tetraäthylrhodamins übereinstimmende Farbe an; bei längerem Stehen u. Zusatz von Salz scheidet sich die freie Sulfosäure in blauroten Flocken ab. Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit hellgelber Farbe, welche auf Zusatz von W. in gelbrot, zuletzt in bläulich-rosa übergeht. Der Farbstoff färbt in nahezu denselben bläulichroten Nüancen wie Tetraäthylrhodamin, zeichnet sich aber vor diesem durch besseres Ausziehen und gröſsere Farbkraft aus. (Patentbl. **21**. 360. DRP. 108347. 29/11. 98.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Diamidoanthrarufin-, bezw. Diamidochrysazindisulfosäure.* Während nach den bisherigen Erfahrungen durch Einw. von Schwefelsesquioxyd auf aromatische Nitrokörper Amidophenole entstehen, liefert dieser Körper mit Dinitroanthrarufindisulfosäure nicht, wie man nach diesen Erfahrungen erwarten könnte, Diamidoanthrachrysondisulfosäure, sondern, indem die Nitrogruppen einfach zu Amidogruppen reduziert werden, Diamidoanthrarufindisulfosäure. Die Rk. verläuft sehr glatt und in technisch vorteilhafter Weise. Genau wie die Dinitroanthrarufindisulfosäure verhält sich das entsprechende Chrysazinderivat. Es wird z. B. eine Mischung von 10 kg Dinitroanthrarufindisulfosäure, 200 kg Oleum von 20% Anhydridgehalt und 5 kg Schwefelblumen so lange auf 50—80° erwärmt, bis keine unveränderte Nitrosulfosäure mehr nachweisbar ist. Man gieſst hierauf die Schmelze in k. W., filtriert event. von abgeschiedenem Schwefel ab u. salzt den Farbstoff aus. Er ist identisch mit der Diamidoanthrarufindisulfosäure des Hauptpatentes 96364. In genau gleicher Weise wird die Diamidochrysazindisulfosäure des Patentes 100136 (vgl. C. **99**. I. 655) aus der Dinitrochrysazindisulfosäure dargestellt. (Patentbl. **21**. 360. DRP. 108362. 8/3. 99.; Zus.-Pat. 96364. 18/2. 97.; vgl. C. **98**. I. 1256.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines grünen Farbstoffes der Naphtalinreihe.* Wird der im Patent 106029

(vgl. S. 700) beschriebene, in W. ll. blaue Farbstoff mit aromatischen Aminen, event. unter Zusatz von deren Salzen erhitzt, so entstehen grüne, wasserunl. Farbstoffe, welche durch Sulfieren grüne, wasserl. Farbstoffe liefern. Es werden z. B. 10 kg Farbstoff des Pat. 106029 mit 100 kg Anilin u. 40 kg salzsaurem Anilin 1 Stde. gekocht. Die Farbe der Schmelze, die zuerst blau war, geht in grün über. Man giefst nun in 2000 l W., setzt 500 kg Salzsäure zu und filtriert. Der erhaltene Farbstoff krystallisiert aus Eg. in prachtvollen, langen, metallglänzenden Nadeln. Zur Überführung in die Sulfosäure werden 10 kg Farbstoff in 200 kg Schwefelsäure 66° Bé. eingelassen und die Schmelze 24 Stdn. bei 30—40° gerührt. Man giefst nun in 1000 l W. und fällt mit Kochsalz aus. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade echt grün an.
Die Sulfosäuren der mit anderen aromatischen Aminen dargestellten grünen Farbstoffe haben ähnliche Eigenschaften, wie die aus Anilin darstellbare, sind aber weniger wertvoll. (Patentbl. **21.** 361. DRP. 108414. 17/9. 98.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes der Naphtalinreihe.* Wird der nach dem Patent 106029 (vgl. vorstehend) durch Sulfieren der Leukoverb. des Naphtazarinzwischenprod. erhältliche, leicht wasserl. blaue Farbstoff in wss. Lsg. mit den Salzen der aromatischen Amine, speziell des Anilins, gekocht, so entstehen blaue Farbstoffe, die in W. swl. sind und sich durch gute Lichtechtheit auszeichnen.
Es werden z. B. 10 kg Farbstoff des Patentes 106029 in 500 l kochendem W. aufgelöst u. der Lsg. 20 kg salzsaures Anilin zugesetzt. Nun wird 2 Stdn. gekocht, wobei die zuerst schön blaue Lsg. in violettrot übergeht. Es wird nun abgekühlt. Der neue Farbstoff krystallisiert aus dieser Lsg. in kleinen, metallglänzenden Nadeln. Er färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade blau an. Die Färbungen sind gut lichtecht. Die blauen Farbstoffe, die man durch Kochen des Farbstoffes des Patentes 106029 mit salzsaurem o- oder p-Toluidin etc. erhält, haben mit dem oben beschriebenen die gröfste Ähnlichkeit. (Patentbl. **21.** 361. DRP. 108415. 17/9. 98.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung gelbroter basischer Farbstoffe der Phtaleïnreihe.* Werden die *Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäuren* mit Resorcin kondensiert und wird das gebildete *Rhodol* verestert, so erhält man gelbrote, wasserl., wertvolle Farbstoffe, die nicht nur Wolle und Seide, sondern vor allen Dingen die tannierte Baumwolle in kräftigen, reinen Tönen anfärben. Es werden z. B. 28 kg Dimethylamidooxybenzoylbenzoësäure nebst 14 kg Resorcin in 180 kg Schwefelsäuremonohydrat und 180 kg W. auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe in w. W. an Farbenintensität nicht mehr zunimmt. Alsdann giefst man in 1000 l W. und kocht längere Zeit. Nach dem Abkühlen filtriert man die ausgeschiedenen Krystalle und wäscht mit W. nach. Durch Lösen in Alkali, Fällen u. Umlösen aus verd. A. kann man dieselben rein erhalten. Das auf diese Weise erhältliche Chlorhydrat des Dimethylrhodols bildet schöne, derbe Krystalle, die in k. W. schwer l. sind. In A. lösen sie sich mit gelbroter Farbe. Auf Zusatz von Ammoniak tritt prächtige grüne Fluoreszenz ein. Mit Alkalien bildet die Base wasserlösliche Salze.
Zur Esterifizierung werden z. B. 30 kg des salzsauren Salzes in 80 kg A. und 45 kg konz. Schwefelsäure mehrere Stunden gekocht, bis alles in Lsg. gegangen ist. Man giefst in W., fällt die Base und führt sie in das salzsaure Salz über. Durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem W. erhält man es rein. Der Ester unterscheidet sich vom Rhodol durch die Leichtlöslichkeit seines Chlorhydrates in W. und durch die Unfähigkeit, mit Alkalien wasserlösliche Salze zu bilden. Die Base des Esters ist in A. und Ä. l., in k. W. löst sie sich wenig. Ihre alkoh. alkal. Lsgg. fluoreszieren schön gelblichgrün. Konz. Schwefelsäure nimmt sie mit gelber Farbe auf. Aus verd. A. kann man sie in Form von derben Krystalltafeln erhalten.
Das Diäthylprod. verhält sich im wesentlichen wie das beschriebene Dimethylrhodol, bezw. dessen Ester.
Von dem Verf. des Patentes 98971 (vgl. C. **98.** II. 1112) unterscheidet sich das vorliegende Verf. dadurch, dafs das Dialkylrhodol durch Esterifizierung in einen wasserlöslichen Farbstoff, der sowohl saure als basische Eigenschaften besitzt, übergeführt wird, während nach Patent 98971 das Alkylbenzylrhodol erst durch Sulfierung in einen brauchbaren, ausschliefslich saure Eigenschaften besitzenden Farbstoff übergeführt werden soll. Die nach den Patenten 54085 und 54684 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24.** Reff. 245. 378; C. **91.** I. 519 und 608) erhältlichen Rhodole

haben, da sie keine einheitlichen Prodd. sind, technische Bedeutung angeblich nicht erreicht. (Patentbl. **21**. 361. DRP. 108419. 30/4. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Tetranitroanthrachryson.* Bringt man 1 Mol. Tetranitroanthrachryson in wässeriger Lösung mit 2 Mol. eines aromatischen Amins zur Reaktion, so entstehen alkalilösliche Farbstoffe, indem zwei Nitrogruppen durch aromatische Reste ersetzt werden. Bei dem Verf. des Patentes 89090 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 1029), in welchem nitrierte Oxyanthrachinone mit aromatischen Basen bei 150° in Rk. gebracht werden, findet der Ersatz von Hdroxylgruppen statt, und es entstehen ganz oder teilweise alkaliunlösliche Körper. Es werden nach vorliegendem Verf. z. B. 30 kg Tetranitroanthrachryson in der zehnfachen Menge W. gel. und mit 15 kg Anilin unter Zusatz von Soda auf dem Wasserbade erwärmt. bis die Farbe der Fl. nach Blau hin nicht mehr zunimmt. Der entstandene Farbstoff wird durch Kochsalz aus der Lsg. abgeschieden. Er färbt chromgebeizte Wolle blauschwarz; eine ähnliche Färbung wird in saurem Bade mit nachfolgender Fluorchromentw. erzielt. Die aus anderen Aminen erhältlichen Farbstoffe färben ebenfalls in dunklen Tönen von grofser Walkechtheit. (Patentbl. **21**. 361. DRP. 108420. 2/4. 98.)

Henri Raymond Vidal, Paris, *Verfahren zur Darstellung eines substantiven schwarzen Farbstoffes.* Der in dem Pat. 104 105 (vergl. C. **99**. II. 923) beschriebene blaue substantive Farbstoff, welchen man durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen von Sulfanilsäure und Paramidophenol auf 175—225° erhält, geht durch Erhitzen mit Schwefel und Natronlauge in einen substantiven, schwarzen Farbstoff über. Man bringt z. B. ein Gemenge von 28 kg des obengenannten blauen Farbstoffes u. 25 kg Natronlauge von 33°/₀ in einen eisernen Kessel, löst auf u. erhitzt, bis die M. breiig geworden. Sobald dies erreicht ist, werden 6 kg Schwefel zugesetzt u. man erhitzt auf 170°, bis die Schmelze zähe geworden. Alsdann läfst man erkalten u. zerkleinert das Prod. Dieses färbt Baumwolle in alkal. (besser noch schwefelalkal.), salzhaltigem Färbebad schwarz, u. zwar wird die schwarze Nüance durch Nachchromieren noch etwas vertieft. Zur Reinigung wird der Farbstoff aus seiner schwefelalkal. Lsg. durch S. gefällt, filtriert u. tüchtig ausgewaschen. (Patentbl. **21**. 362. DRP. 108 496. 25/3. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung blauer basischer wasserlöslicher Farbstoffe.* Das Verf., blaue basische wasserlösliche Farbstoffe gemäfs Patent 105 433 (vergl. S. 379) darzustellen, besteht darin, dafs man diazotiertes Safranin in neutraler, saurer oder ammoniakalischer Lsg. einwirken läfst auf β-Naphtol, wobei man auf 1 Mol. β-Naphtol 2 Mol. Safranin zur Anwendung bringt. Ausgeführt wurde das Verf. unter Anwendung von Phenosafranin, „Safranin G extra“, erhalten durch Oxydation eines Gemisches von p-Toluylendiamin, Anilin und Toluidin, „Safranin B“, erhalten durch Oxydation eines Gemenges von p-Toluylendiamin und Toluidin. Die so gewonnenen Farbstoffe sind die salzsauren Salze einer wasserunlöslichen Farbbase, lösen sich in W. u. A. mit blauvioletter, in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe und färben sowohl ungebeizte als auch mit Tanninbrechweinstein gebeizte Baumwolle, sowie Halbwolle echt blau.

Vor den bereits bekannten blauen wasserlöslichen Farbstoffen aus Safranin und Naphtol nach den Patenten 85 932. 91 721. 92 015 u. 95 483 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 372 und C. **96**. II. 72; **97**. II. 159. 510 u. **98**. I. 814) zeichnen sie sich durch vorzügliche Löslichkeit und hervorragende Klarheit des Tones aus. (Patentbl. **21**. 362. DRP. 108 497. 21/12. 98.)

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhard & Co., Mühlheim a. M., *Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe.* Das Verf., blaue Azofarbstoffe, welche sich durch reinen Farbton u. bedeutende Echtheit auszeichnen, darzustellen, besteht darin, dafs man die aus α_1-α_4-Diazonaphtoldisulfosäuren und α_1-α_4-Naphtylaminsulfosäure erhaltenen Farbstoffe mit Anilin oder Toluidin gelinde erwärmt. Ausgefühtt wurde das Verf. unter Verwendung von α_1-α_4-Diazonaphtol-β_2-α_3-, β_2-β_3-, α_2-β_3-, α_2-β_4-disulfosäure. (Patentbl. **21**. 398. DRP. 108 546. 24/11. 98.)

L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., *Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der Gallocyanine.* Werden Gallocianine mit in saurer oder alkal. Lsg. wirkenden Reduktionsmitteln behandelt, so gehen sie unter Aufnahme von Wasserstoff in Leukoderivate über. Diese Leukokörper liefern beim Färben und Drucken reinere u. kräftigere, sowie blauere Nuancen als die ursprünglichen Gallo-

cyanine, sie sind als Chlorhydrate bedeutend leichter in W. löslich als die Chlorhydrate der Gallocyanine, von welchen sie abgeleitet sind. Man verfährt z. B. folgenderweise: Man suspendiert 33 kg Gallaminblau (durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallaminsäure erhaltenes Gallocyanin) oder eine äquivalente Menge eines anderen Gallocyanins in 600 l lauwarmem W., fügt 12 kg Salzsäure und hierauf allmählich unter kräftigem Umrühren 20 kg Zinkstaub (oder eine äquivalente Menge eines anderen in saurer Lsg. wirkenden Reduktionsmittels) hinzu; nachdem die Reduktion ungefähr beendet ist, werden noch 20 kg Salzsäure zugesetzt (bei Anwendung von Zinn mufs von vornherein alle S. zugesetzt werden), worauf auf 80 oder 90° erhitzt und dann filtriert wird; aus der filtrierten und abgekühlten Fl. kann das Leukoderivat ausgesalzen werden. Dasselbe wird zu seiner Reinigung in warmem, mit Salzsäure angesäuertem W. wieder aufgelöst, worauf man erkalten läfst u. das Leukoderivat aussalzt. Dieses Leukogallocyanin stellt sich als grünliche M. dar, welche nach Belieben mit W. in eine Pasta übergeführt oder auch getrocknet werden kann. Es ist in W. mit fahl bräunlich grüner Färbung und in konz. Schwefelsäure mit dichroitischer weinroter Färbung löslich. Durch Zusatz von geringen Mengen von Oxydationsmitteln geht die Färbung dieser Lsg. in Schwefelsäure in intensiv blau über. Die verschiedenen Leukogallocyanine lassen sich beinahe mit der gleichen Leichtigkeit zu Farbstoffen oxydieren. Eine ausführliche, der Patentschrift angehängte Tabelle giebt die Verschiedenheiten der Leukogallocyanine aus Nitrosodimethylanilin u. a) Gallussäure, b) Gallussäuremethyläther, c) Gallaminsäure, und des aus Nitrosodiäthylamin und Gallaminsäure gebildeten Leukogallocyanins an. (Patentbl. **21**. 398. DRP. 108 550. 12/10. 98.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung des bei der Naphtazarindarstellung entstehenden Zwischenproduktes.* Wird das bei der Naphtazarindarstellung aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin auftretende Zwischenprod. reduziert, so entsteht die im Pat. 101 371 (vgl. C. **99**. I. 1089) beschriebene Leukoverb. des Naphtazarinzwischenprod. Diese Leukoverb. kann durch Oxydation leicht wieder in das Zwischenprod. übergeführt werden, so dafs letzteres dadurch ein leicht in reinem Zustande darstellbares Prod. wird. Um diese Umwandlung zu bewirken, kann man z. B. in der Weise verfahren, dafs man die Leukoverb. in alkal. Lsg. durch Luft oxydiert, wodurch zunächst das Natriumsalz des Zwischenprod. entsteht. Letzteres geht beim Kochen mit verdd. Mineralsäuren in Naphtazarin über; wird es aber mit organischen SS., z. B. Essigsäure, behandelt, so erhält man das Naphtazarinzwischenprod. in ganz reiner Form. Es werden z. B. 100 kg der nach dem Verf. des Patents 101 371 dargestellten Leukoverb. in 2000 l W. suspendiert und mit 140 kg Natronlauge von 30° B. gel., worauf unter Eiskühlung Luft in die Lsg. eingeleitet wird. Die zuerst olivgelbe Lsg. scheidet rasch in Berührung mit Luft das in blauen Nadeln krystallisierende Natriumsalz des Zwischenprod. aus. Dasselbe ist in kaltem W. swl. und kann durch Filtrieren der Reaktionsmasse in reiner Form erhalten werden. Nun werden 20 kg des Natriumsalzes mit 200 kg Essigsäure oder Eg. 1 Stde. gekocht und die blaue Lsg. filtriert. Beim Erkalten krystallisiert das Naphtazarinzwischenprod. in langen metallglänzenden Nadeln aus, die filtriert und getrocknet werden. Dieses Zwischenprod. färbt Wolle nur schlecht an, dagegen liefert die Bisulfitverb. dieses Körpers auf gebeizter oder ungebeizter Wolle, die später nachgechromt wird, tiefgrünschwarze Färbungen von grofser Echtheit. Das nach obigem Verf. erhaltene Zwischenprod. ist sehr reaktionsfähig und kann zur Darst. anderer Farbstoffe dienen. (Patentbl. **21**. 398. DRP. 108 551. 25/4. 99.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung des bei der Naphtazarindarstellung entstehenden Zwischenproduktes.* Wird das im Pat. 101 372 (vgl. C. **99**. I. 1089) beschriebene Oxydationsprod. des Naphtazarinzwischenprod. mit organischen SS. gekocht, so geht es in das Naphtazarinzwischenprod. über. Es werden z. B. 20 kg des nach dem Verf. des Pat. 101 372 dargestellten Oxydationsprod. mit 200 kg. Eg. so lange gekocht, bis eine Probe der sich ausscheidenden Krystalle sich in Schwefelsäure von 66° Bé. mit brauner Farbe auflöst. Man filtriert dann u. läfst auskrystallisieren. Das so erhaltene Zwischenprod. besitzt genau dieselben Eigenschaften wie das aus der Leukoverb. gemäfs dem Verf des Patentes 108 551 dargestellte (s. vorst.). (Patentbl. **21**. 399. DRP. 108 552. 27/4. 99.)

Schlufs der Redaktion: den 21. Mai 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 24. 13. Juni.

Apparate.

Hermann Thiele, *Aus der Laboratoriumspraxis. I. Über die Veränderungen von Gewichtssätzen.* Bei einem zweijährigen, sehr schonenden Gebrauch eines besonders genau justierten Gewichtssatzes hatten sich einige Stücke um nicht unerhebliche Beträge geändert. Die Unters. mit Lupe und Mikroskop liefs auf einem Gewichte eine Ausblühung erkennen, die bei schwacher Vergröfserung dem Mycelgewebe eines Schimmelpilzes nicht unähnlich war. Vf. glaubt, diese Ausblühung mit der Herstellungsweise der Gewichte aus Messingdraht in Verb. bringen zu können. Im Drahte sind die beim Gufs kaum vermeidlichen Blasen zu langen Kapillaren ausgezogen. Wird beim Abdrehen eine solche Kapillare geöffnet, so tritt in sie bei der nachfolgenden galvan. Vergoldung ein wenig der hierzu benutzten Salzlsg. ein, die stark hygroskopischen Eigenschaften einiger Zinksalze, möglicherweise auch elektrolytische Prozesse, veranlassen dann die gekennzeichneten Erscheinungen. Die Fehler liefsen sich durch Verwendung kupferreicherer Legierungen und Anwendung der Feuervergoldung vermeiden.

In einem anderen Falle konnte die ganz auffällige Zunahme eines 5 g-Stückes darauf zurückgeführt werden, dafs die zur Justierung benutzten Bleistückchen im Hohlraume sich stark oxydiert hatten. Vf. empfiehlt, zu Justierung Silberdraht zu nehmen. Als Grundlage der Vergleichung diente ein von der Kais. Normalaichungskommission verifiziertes 20 g-Bergkrystallgewichtsstück. (Z. öffentl. Ch. **6**. 149—53. 30/4. [13/4.] Dresden.) Woy.

André Job, *Über einen Apparat zum Messen von Gasentwickelungen bei konstantem Volum.* Der neue App. (Fig. 51) beruht auf folgendem Prinzip: Ein geschlossenes Gefäfs von bekanntem Volum steht mit einem Manometer in Verb. Wird im Inneren des Gefäfses eine Gasentw. bewirkt, so ist der Überdruck, auf 0° reduziert, der M. des entwickelten Gases proportional. Der App. besteht aus einem Glaskolben, dessen seitliches Rohr durch Schliff mit dem Manometer verbunden ist. Der Kolben ist mit einem besonders konstruierten Stopfen verschlossen. Letzterer besteht aus einem eingeschliffenen Rohr, welches enger wird und sich zu einer graduierten Pipette verlängert. Ein zweiter eingeriebener Stopfen verschliefst dieses Rohr. Ist die Pipette mit Fl. gefüllt und durch den Stopfen oben verschlossen, so kann man die Pipette auf dem Kolben befestigen, ohne dafs Fl. herausfliefst. Der Stopfen und die Pipette tragen aber beide ein Loch in gleicher Höhe. Dreht man den Stopfen in der Weise, dafs die beiden Löcher zusammenkommen, so fliefst die Fl. heraus und wird ihrerseits durch die Luft des App. ersetzt. Durch Drehen des Pipettenrohres bis ein in demselben angebrachtes Loch mit einer entsprechenden Rinne im äufseren Kolben zusammentrifft, kann in dem App. auch der Atmosphärendruck wieder hergestellt werden, ohne dafs der Apparat auseinander genommen zu werden braucht.

Die Ausführungen der Analysen mit diesem App. sind sehr einfach. Man mufs nur darauf achten, dafs der App. vor der Analyse u. beim Ablesen des Manometers

dieselbe Temperatur zeigt. Man taucht dazu den App. in ein Wasserbad von Laboratoriumstemperatur. In der Zwischenzeit kann der App. unbesorgt erhitzt werden. Ist t die Temperatur des Wasserbades, h der gemessene Überdruck, v das im Inneren des App. freigelassene, ein für alle mal durch Wägen des mit W. gefüllten App. festgestellte Volum, so ist das Volum u des Gases bei 0° und 760 mm Druck:

$$u = \frac{v}{760} \frac{h}{1 + \alpha t}.$$

Konstruiert man den Apparat so, daſs $v = 76$ ccm ist, so giebt die Formel: $\frac{h}{1 + \alpha t}$ in Millimetern direkt u in $^1/_{10}$ ccm an.

Die Anwendung des App. ist eine sehr vielseitige. Es können Gase gemessen werden, welche Hg angreifen, da dieselben nur sehr langsam und im verd. Zustande an das Manometer gelangen. Auch können in W. lösliche Gase bestimmt werden, da die Menge der anzuwendenden Fl. nur sehr klein zu sein braucht u. auſserdem der App. zum Austreiben der gel. Gase erhitzt werden kann. Durch die Angaben der Meſspipette können vielfach die Resultate der Analysen kontrolliert werden, so z. B. bei der Best. des H_2O_2 mit titrierter $KMnO_4$-Lsg. Der App. dient zur genauen Best. der Carbonate, der Carbide und Sulfide, der NH_3-Salze u. des Harnstoffs (Ureometer). (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 288 bis 291. 20/4.) Hesse.

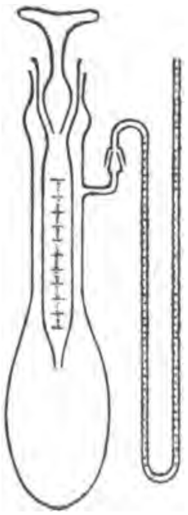


Fig. 51.

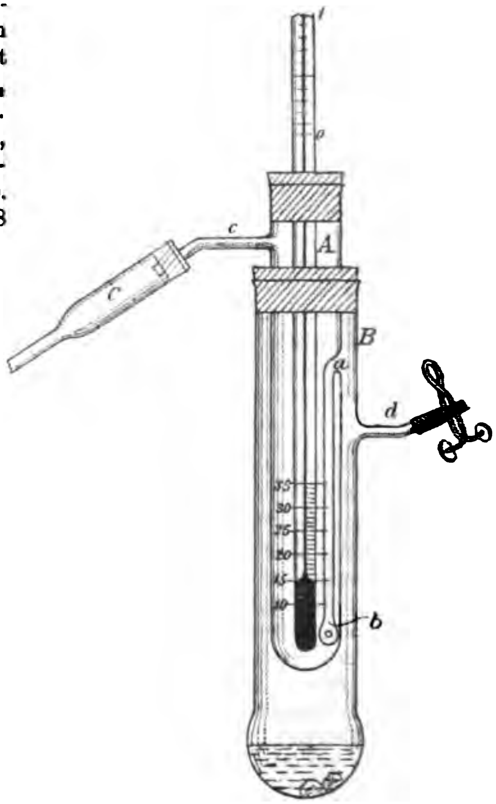


Fig. 52.

Herbert N. Mac Coy, *Ein Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichts durch die Siedepunktsmethode.* Vf. bespricht die von Walker u. Lumsden (J. Chem. Soc. London **73**. 502; C. **98**. II. 8) angegebene Modifikation der Landsberger'schen Siedepunktmethode und schlägt dafür den in Fig. 52 abgebildeten Apparat vor. Bei

dem gewöhnlichen Apparat wirkt die immer mehr zunehmende Menge des Lösungsmittels durch Kondensation des eingeleiteten Dampfes oft störend, weil die Möglichkeit, die Bestimmungen hintereinander mehrmals zu wiederholen, dadurch beschränkt wird. Dies wird hier vermieden. Die beiden Gefäfse *A* und *B* sind von Glas. Das kleinere *A*, in welchem das Thermometer angebracht ist, ist 20 cm lang und 2,7 cm weit. Sein unterer Teil ist von 10—35 ccm graduiert. Es hat ein enges Rohr *ab*, das 7,5 cm vom offenen Ende entfernt nach aufsen mündet. Es ist an seinem unteren Ende *b* geschlossen und mit fünf kleinen Löchern durchbohrt. Ein zweites Rohr *c* ist 2,5 cm von der oberen Mündung von *A* entfernt angebracht und führt zum Liebig'schen Kühler *C*. Der Mantel *B* ist 22 cm lang, 4 cm weit und am unteren Ende etwas ausgebaucht. Es trägt 7 cm von der Mündung entfernt ein kurzes Rohr *d*, das mit Gummischlauch und Quetschhahn verschliefsbar ist. Zur Ausführung kommen in das innere Rohr 12—16 ccm, in den Mantel ca. 50 ccm des reinen Lösungsmittels und in letzteren einige Thonstückchen, die Fl. im Mantel wird zum Sieden erhitzt. Der Dampf mufs seinen Weg durch das Rohr *ab* nehmen u. erhitzt die Fl. im inneren Gefäfs auf ihren Kp. In ca. 5—10 Min. wird gewöhnlich Konstanz der Temperatur auf 0,001° erreicht. Dann wird zuerst der Hahn bei *d* geöffnet, dann die Flamme entfernt, die Substanz eingeführt, *d* geschlossen u. wieder erhitzt. Man kann so mit derselben Substanzmenge sechs oder mehr Bestimmungen bei immer wachsender Verdünnung machen, indem nach jeder Bestimmung das Vol. der Fl. abgelesen wird. Gewöhnlich ist die freiwillige Zunahme des Vol. durch jede neue Bestimmung sehr gering. Am gröfsten ist sie bei Bzl., und zwar ca. 2,5 ccm bei jedesmaligem Erhitzen. Bei W. ist sie sehr gering, u. wird hier nach jeder Ablesung etwas neues Lösungsmittel zugesetzt, um die Verdünnung zu erhöhen. Zum Schlufs giebt Vf. eine Anzahl von Verss. an, die auf diese Weise ausgeführt wurden u. gute Resultate zeigen. (Amer. Chem. J. **23**. 353—60. April. [29/1.] Salt Lake City. Chem. Lab. of the Univ. of Utah.) Posner.

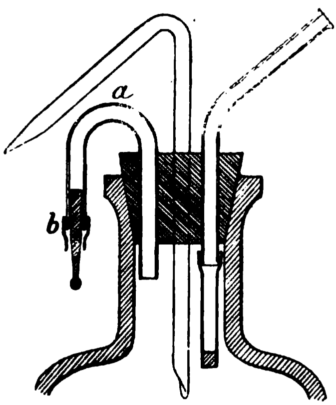


Fig. 53.

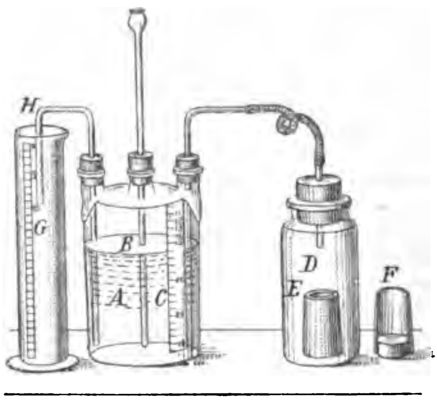


Fig. 54.

Oswald Gamber, *Verbesserung an der Spritzflasche mit Bunsenventil.* Vf. setzt ein drittes Rohr *a* in den Pfropfen ein (Fig. 53), zieht über dessen Ende ein Stückchen Gummischlauch *b*, dessen Durchmesser ungefähr dem halben Durchmesser des Glasrohres entspricht, und schiebt einen konischen Glaskörper ein, wie er durch Ausziehen eines Glasstabes erhalten wird. Will man den Wasserstrahl unterbrechen, so genügt ein einfaches Heben des dornförmigen Fortsatzes des Glasventils mit dem

Finger, wodurch die komprimierte Luft aus der Flasche entweicht, ohne daſs ein Lüften des Flaschenpfropfes erforderlich ist. (Chem.-Ztg. **24.** 395. 9/5. Wien.) WOY.

E. Benoit, *Hydrogasometer und Urometer.* Vf. nennt Hydrogasometer einen App., den er zur Bestimmung von $CaCO_3$ in Bodenproben, von Carbonaten in der Magnesia u. in offizinellen Salzen, zur Unters. von Calciumcarbid, Eisenpulver u. schlieſslich zu allen jenen Operationen benutzt, bei welchen eine Gasentw. stattfindet, u. das freigemachte Gasvolum an der verdrängten Menge W. abgelesen werden kann. Die Konstruktion des App., der einer vielfachen Verwendung fähig ist, im Gegensatz zu einem zweiten, nur als Urometer dienenden App., ist aus der Fig. 54 ersichtlich. Er besteht aus einer dreifach tubulierten WULFF'schen Flasche *A* von 500 ccm Inhalt, die bis zu einer bestimmten Marke der Skala *C* (aus Papier und auſsen angebracht) mit W. gefüllt ist. Auf der Oberfläche des letzteren befindet sich eine Schicht von Mineralöl *B*, um das entwickelte Gas von dem W. zu trennen. *D* dient als Gasentwickelungsgefäſs, *E* ist ein Meſsgefäſs aus Kautschuk zur Aufnahme eines der Reagenzien, und *F* ist ein gleiches Gefäſs (aufgeschnitten dargestellt, um die Konstruktion u. die Art der Reinigung desselben zu erläutern), *G* eine 200 ccm-Mensur und *H* das Ableitungsrohr für das aus *A* verdrängte W., dessen Länge vom Knie bis zum Ausfluſs 0,1 m beträgt.

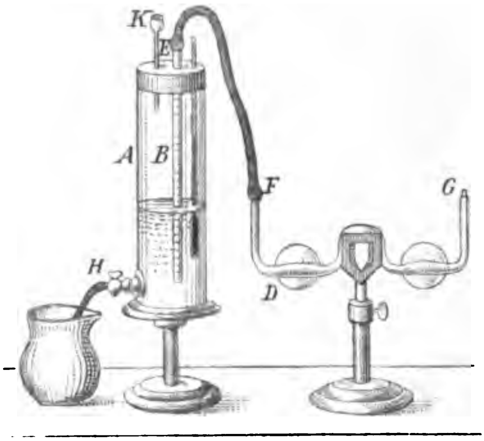


Fig. 55.

Der zweite App. (Fig. 55) dient als Urometer und ist im wesentlichen das RÉGNARD's Instrument, welches Vf. modifiziert hat. *A* ist eine groſse Eprouvette, welche unten seitlich einen Wasserausfluſs besitzt, *B* die Gasbürette, 25 ccm fassend und in $^1/_{10}$ ccm geteilt, *C* ein Thermometer, *D* der RÉGNARD'sche Kugelapp., der mit dem Kautschukpfropfen *g* geschlossen ist, *H* der Hahn behufs Einstellens des Wasserniveaus in *A*, u. *K* dient zum Einfüllen von W. Die Bestimmung des N im Harn mittels des App. geschieht nach den Angaben von RÉGNARD. (J. Pharm. Chim. [6] **11.** 454—58. 1/5. Paris.) PROSKAUER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Edward C. Franklin und **Charles A. Kraus,** *Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Ammoniak.* In einer früheren Mitteilung (Amer. Chem. J. **21.** 8; C. **99.** I. 515) haben die Vff. einige Analogien zwischen den Eigenschaften von flüssigem Ammoniak und denen von W. ausgeführt. Sie zeigten, daſs, auſser anderen Dingen, von allen bekannten elektrolytischen Lösungsmitteln Ammoniak dem W. in dem Vermögen, Lsgg. zu bilden, welche den elektrischen Strom leiten, am meisten ähnelt. Da dies Verhalten von groſsem Interesse ist, und solche Unterss. noch nicht vorliegen, machen die Vff. genaue Leitfähigkeitsbestimmungen von Lsgg. in fl. Ammoniak. Hierfür muſste ein besonderer App. konstruiert werden, zu dessen

Verständnis auf die genaue Beschreibung und Zeichnung im Original verwiesen werden mufs. Es werden folgende Substanzen untersucht und die Resultate in Tabellen und Kurven mitgeteilt: Bromkalium, Kaliumnitrat, Kalium-m-nitrobenzolsulfonat, Natriumbromid, Natriumbromat, Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat, Silberjodid, Silbercyanid, Quecksilbercyanid, m-Dinitrobenzol, Strontiumnitrat, Natramid, Acetamid, Benzolsulfamid, o-Methoxybenzolsulfamid, m-Methoxybenzolsulfamid, p-Methoxybenzolsulfamid, m-Nitrobenzolsulfamid, Benzoësulfimid, Trinitrotoluol, Nitromethan, o-Nitrophenol und Benzaldehyd.

Die Resultate der Arbeit sind kurz zusammengefafst die folgenden: Mit wenigen Ausnahmen sind die Salze in Ammoniak in etwas geringerem Grade dissociiert als in W. Die Grenze der molekularen Leitfähigkeit der binären Salze in Ammoniak bei — 38° liegt von etwa 290—340 Kohlrausch-Einheiten, was höher ist als die Leitfähigkeit derselben Salze in wss. Lsg. bei 18°. Ostwald's Gesetz der Verdünnung gilt annähernd für binäre Salze. Andere gelöste Stoffe sind nicht untersucht worden. Silberjodid ist in Ammoniaklsg. dissociiert, wenn auch nicht so stark wie andere binäre Salze. Quecksilberchlorid reagiert mit Ammoniak unter B. der Verb. $HgCl_2 \cdot 12NH_3$, welche beim Erwärmen bis auf Atmosphärendruck 10 Mol. Ammoniak verliert. Die Verb. $HgCl_2 \cdot 2NH_3$ ist identisch mit Merkuridiammoniumchlorid. Quecksilbercyanid u. Silbercyanid leiten in Ammoniak, aber die Leitfähigkeit ändert sich in keinem der beiden Fälle mit der Verdünnung. Die molekulare Leitfähigkeit des ersteren sinkt wenig, die des letzteren steigt etwas. Das einzige ternäre Salz, das gemessen wurde (Strontiumnitrat) hat eine hohe molekulare Leitfähigkeit und erreicht, wie in wss. Lsg., das Maximum langsamer als die binären Salze. Einige Nitroverbb. sind in Ammoniaklsg. gute Leiter. Einige derselben kommen in ihrem Leitungsvermögen den binären Salzen nahe. Die sauren u. basischen Amide l. sich in Ammoniak unter B. gut leitender Lsgg. Die Leitfähigkeit der sauren Amide schwankt vom Bruchteil einer Einheit bis zu der der binären Salze. Die sauren u. basischen Amide können betrachtet werden als saure und basische Derivate, welche sich vom Ammoniak in derselben Weise ableiten, wie Sauerstoffsäuren und -basen vom W. Diese Verwandtschaft wird durch das chemische Verhalten der Amide in Ammoniaklsg. und durch ihre Einw. auf Farbindikatoren ausgedrückt. Wie Cady gefunden hat, leiten Ammoniaklsgg. der Alkalimetalle die Elektrizität ohne Polarisation an den Elektroden. Die Leitfähigkeit wechselt nur wenig, wenn überhaupt, mit der Konzentration. Diese Lsgg. zeigen positive Temperaturkoeffizienten. (Amer. Chem. J. **23**. 277—313. April. [Sept. 1899.] Lawrence University of Kansas.) Posner.

F. Dolezalek, *Über den Temperaturkoeffizienten des Bleiakkumulators.* Die elektromotorische Kraft des Bleiakkumulators ist bei der üblichen Säurefüllung von der Temperatur nur sehr wenig abhängig. Nach Streintz steigt sie mit der Temperatur. Es läfst sich aus der Wärmetönung der im Akkumulator erfolgenden Rk. und der elektromotorischen Kraft der Temperaturkoeffizient berechnen. Dabei ergiebt sich, dafs wenn die Konzentration der Schwefelsäure verringert wird, der Einflufs der Temperatur immer mehr sinkt, bis bei einer 0,7 n. Schwefelsäure die elektromotorische Kraft von der Temperatur unabhängig ist. Verdünnt man aber dann die Säure weiter, so steigt die elektromotorische Kraft, wenn die Temperatur fällt. Die Versuche ergaben, dafs bei einer sehr kleinen Säurekonzentration die elektromotorische Kraft um 0,6 steigt, wenn die Temperatur um 90° fällt. Man könnte also 0,6 Volt gewinnen, indem man einen Akkumulator bei 100° mit Hilfe eines anderen ladet, dessen Temperatur 10° ist. Es würde dann Wärme von der höheren Temperatur auf die tiefere gebracht werden u. dabei 0,6 Volt liefern. Nachdem der eine Akkumulator geladen, der andere entladen ist, erwärmt man den zweiten auf 100° und kühlt den ersten auf 10° ab. Ein solches Akkumulatorenpaar würde die Um-

wandlung der Wärme in elektrische Energie weit besser bewirken als eine Dampfmaschine mit Dynamo. Ein mit so verd. Säure — etwa 0,0005 n. — beschickter Akkumulator ist aber kein technisch verwendbarer Apparat. Es wäre aber möglich, daſs ein anderer brauchbarer Elektrolyt für diesen Zweck verwendet werden könnte. (Z. f. Elektrochemie **6**. 517—19. 19/4.) BODLÄNDER.

F. Kohlrausch, *Über die durch die Zeit oder durch das Licht bewirkte Hydrolyse einiger Chlorverbindungen von Platin, Gold und Zinn.* Das eigentliche *Platintetrachlorid*, $PtCl_4$, bildet in wss. Lsg., wie HITTORF und SALKOWSKI (Z. physik. Ch. **28**. 546; C. **99**. I. 1057) und DITTENBERGER und DIETZ (WIEDEMANN's Ann. **68**. 853; C. **99**. II. 521) nachgewiesen haben, eine S. der Formel H_2PtCl_4O. Die Leitfähigkeit der Lsgg. dieser SS. nimmt beim Stehen erheblich zu. Der Vf. fand, daſs diese Zunahme durch das Licht sehr erheblich beschleunigt wird, daſs daneben das Platinmohr der platinierten Elektroden eine beschleunigende Wirkung ausübt, daſs aber auch bei völligem Ausschluſs aller sichtbaren und unsichtbaren Strahlen eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit eintritt. Eine einfache Beziehung zwischen der Zunahme der Leitfähigkeit im Licht und der Konzentration der Lsgg. wurde nicht gefunden. Der Einfluſs des Lichtes ist am gröſsten für weiſses Licht (100), es folgen Blau (56), Gelb (18), Rot (11). Es beruht der Einfluſs des Lichtes auf der Beschleunigung der Hydrolyse des Platintetrachloridhydrats, welche nach der bei groſser Verdünnung im Licht schlieſslich erreichten Grenzleitfähigkeit zur Abspaltung des gesamten Chlors als Chlorwasserstoff führt. Bei kleineren Verdünnungen können Zwischenprodd. auftreten. Ohne Einw. des Lichtes ändert sich die Leitfähigkeit mit der Verdünnung etwa so wie es von einer einbasischen S. zu erwarten wäre, so daſs die Dissociation nach dem Schema $H\,|\,PtCl_4OH$ zu erfolgen scheint. Die Hydrolyse giebt sich auch durch eine Farbenänderung von Hellgelb in Orange und in den verdünnteren Lösungen durch eine Trübung zu erkennen. Diese scheint von der Ausscheidung eines ultramikroskopisch feinen Stoffes — etwa $Pt(OH)_4$ — herzurühren, der sich auch nach Tagen nicht absetzt. Eigentliche Fluoreszenz zeigen die Lösungen nicht.

Auch *Platinchlorwasserstoffsäure* wird in verdünntesten Lsgg. unter dem Einfluſs des Lichtes merklich durch das Licht hydrolysiert. Das Leitvermögen steigt in einer 0,01 n. Lsg. nur von 352 auf 365, in einer 0,0002 n. Lsg. aber von 380 auf 1048. Das Leitvermögen der verdünntesten Lsg. ist so groſs, wie das einer Salzsäurelsg. von gleichem Chlorgehalt. — Bei Lsgg. von *Goldtrichlorid*, $AuCl_3$ oder H_2AuCl_3O, wurde eine Lichthydrolyse nicht beobachtet. Eine anscheinende Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zeit aber ohne erkennbare Einw. des Lichtes wurde an einzelnen Lsgg. beobachtet. Es scheint aber hier eine katalytische Einw. der in der Lsg. verbliebenen platinierten Elektroden vorzuliegen, die sich auch mit Gold überzogen. Die Einw. des Platins auf Goldlsgg. verdient noch eine genauere Unters. *Goldchlorwasserstoffsäure*, $HAuCl_4$, hat etwa um 30 % gröſsere Leitfähigkeit als Salzsäure, was auf Hydrolyse der S. schlieſsen läſst. Zeit und Licht scheinen die Hydrolyse nicht zu verstärken.

Lsgg. von *Zinntetrachlorid* werden bei Konzentrationen zwischen 0,01 und 0,5 n. beim Stehen trübe. Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit wurde von **Dieselhorst** untersucht. Die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zeit wird allmählich schwächer. Durch Erwärmung wird die Hydrolyse beschleunigt. Die Grenzwerte der nach langer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur und schnell durch Erwärmen erreichten Leitfähigkeiten sind für dieselbe Lsg. gleich. Zinntetrachlorid u. Platintetrachlorid verhalten sich ganz verschieden. — Die Änderungen des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit mit der Verdünnung und durch die Hydrolyse bestätigte im allgemeinen, daſs sich durch Hydrolyse der untersuchten Platin-, Gold- u. Zinn-

verbb. Chlorwasserstoff abspaltet. Frisch bereitete, noch nicht hydrolysierte Lsgg. von $PtCl_4OH_2$ haben gröfsere Temperaturkoeffizienten als Lsgg. von eigentlichen Säuren. (Z. physik. Ch. **33**. 257—79. 2/5. Charlottenburg.) BODLÄNDER.

Julius Petersen, *Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren.* Bei der Elektrolyse der *Isovaleriansäure* entsteht ein Öl neben gasförmigen Prodd. Das Öl enthält Diisobutyl, den Isovaleriansäureester des Trimethylcarbinols, etwas Isobutyraldehyd und durch Verseifung des Esters etwas Trimethylkarbinol. In dem Gase fand sich neben wenig Sauerstoff und ca. 80% Wasserstoff ein Gemisch von 5,7 bis 11,8% Isobutylen mit 13—15% β-Butylen. Bei steigender Stromstärke nimmt die Sauerstoffmenge ab. Hauptsächlich erfolgt an der Anode die Rk.:

$$2(CH_3)_2CHCH_2COO = (CH_3)_2CHCH_2COOC(CH_3)_3 + CO_2$$

und daneben die Rk.:

$$2(CH_3)_2CHCH_2COO + O = (CH_3)_2C:CH_2 + CH_3CH:CHCH_3 + H_2O + 2CO_2.$$

Von untergeordneter Bedeutung sind die anderen Umsetzungen. Diisobutyl entsteht nach der Gleichung:

$$2(CH_3)_2CHCH_2COO = [(CH_3)_2CHCH_2]_2 + 2CO_2.$$

Durch Elektrolyse von *normaler Valeriansäure* wurden erhalten normales Oktan, Butylvalerianat, wenig Butylalkohol und Butyraldehyd, sowie als Gase etwa 15% Butylen neben 85% Wasserstoff und wenig Sauerstoff. *Trimethylessigsäure* lieferte als Öl nur Paraffine, wahrscheinlich Hexamethyläthan u. Isomeren, von denen aber keines isoliert werden konnte, als Gase ca. 65% Wasserstoff, ca. 35% Isobutylen und etwa 1% eines anderen Butylen, wahrscheinlich β-Butylen, und in der Lsg. Trimethylcarbinol. Da sich kein Ester nachweisen liefs, ist es wahrscheinlich, dafs das Trimethylcarbinol nicht durch Verseifung eines Esters, sondern durch Wasseraufnahme aus dem Isobutylen entstanden ist. Unter denselben Bedingungen entstehen am meisten Butylene aus Trimethylessigsäure, weniger als die Hälfte aus Isovaleriansäure und etwa 1/8 aus n. Valeriansäure.

Bei der Elektrolyse der *Capronsäure* entsteht ein Öl, von dem 115 g enthalten 104 g Normaldekan neben 3 g Amylcapronat, 5 g Amylalkohol, 3 g Amylen und Spuren eines Aldehyds, wahrscheinlich $CH_3(CH_2)_3COH$ enthalten. Das Amylen des Öles ist wahrscheinlich Normalamylen; es giebt ein Bromid von D. 1,65 u. Kp. 185°. Das Gas enthält auf etwa 95% Wasserstoff 2,5—4,85% Amylene, deren eines mit HJ ein Jodid Kp. 144° giebt u. wahrscheinlich ebenfalls Normalalkylen ist, während durch Brom ein Amylen absorbiert wird, dessen Bromid D. 1,64—1,71 und Kp. 180° besitzt. Letzteres Amylen ist vermutlich Isopropyläthylen. (Wird fortgesetzt.) (Dissert. Kopenhagen 1899; Z. physik. Ch. **33**. 295—325. 2/5.) BODLÄNDER.

Béla von Lengyel, *Über radioaktives Barium.* Der Vf. giebt einen kurzen Überblick über die Geschiche der radioaktiven Substanzen; er ist der Ansicht, dafs die Existenz des *Poloniums, Radiums* u. des DEBIERNE'schen, dem Titan ähnlichen *Elements* keineswegs sicher gestellt ist. — Das Vorhandensein des Elementes Radium stützt sich in chemischer Hinsicht bisher nur darauf, dafs DEMARÇAY im Spektrum des radioaktiven Ba eine dem gewöhnlichen Ba nicht zugehörige Linie bemerkte, und dafs Frau CURIE das Atomgewicht des radioaktiven Ba zu 145,8, also um 8 Einheiten gröfser als das des gewöhnlichen Ba fand. Dadurch, dafs es ihm nach dem folgenden Vers. gelang, gewöhnliches, inaktives Ba in radioaktives zu verwandeln, glaubt der Vf., die Frage, ob das Radium als Element existiert, verneinen zu sollen. Er schmolz *Uranylnitrat* mit 2—3% Bariumnitrat zusammen, vertrieb durch anhaltendes Glühen die Salpetersäure so weit als möglich und verflüssigte die hinterbliebenen

Oxyde im elektrischen Bogen. Die in Salpetersäure gel. Schmelze wurde eingedampft, vom ausfallenden Ba-Nitrat heifs abgegossen, mit W. verd. und mit Schwefelsäure gefällt. Es ergaben sich aus 20 g Ba-Nitrat 3—5 g radioaktives, jedoch mit gewöhnlichem stark verunreinigtes Ba-Sulfat, aus welchem auch ein radioaktives Chlorid und Carbonat dargestellt werden konnte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1237—40. 14/5. [2/4.] II. Chem. Lab. d. Univ. Budapest.) STELZNER.

P. Curie, *Bemerkungen gelegentlich einer neulichen Mitteilung von Herrn G. Le Bon.* Die Beobachtungen, über die LE BON (S. 937) berichtet, sind schon von GIESEL, BECQUEREL u. dem Vf. veröffentlicht worden. Was LE BON als „schwarzes Licht" bezeichnet, sind unsichtbare Wärmestrahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1072—73. [17/4.*].) BODLÄNDER.

Berthelot, *Über die Verbrennungs- und Bildungswärme von Jodverbindungen.* Die Verbrennung organischer Jodverbb. in der kalorimetrischen Bombe erfolgt unter Ausscheidung des gesamten Jods ohne merkbare B. von HJ oder Jodsäure. Selbst die jodreichsten Verbb., wie Jodoform und Äthylenjodid, verbrennen im komprimierten Sauerstoff leicht und vollständig. In Anbetracht des geringen Gehaltes an C müssen zur Verbrennung gröfsere Mengen Material (bis 8 g) genommen werden. *Jodmethyl*, CH_3J, Kp. 41°, molekulare Verbrennungswärme: 196,1 Cal. (konst. Vol.) und 196,5 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: +1,3 Cal. — *Methylenjodid*, CH_2J_2, Kp_{89}. 88°, molekulare Verbrennungswärme: 178,1 Cal. (konst. Vol.) und 178,4 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme aus den Elementen: —14,9 Cal. — *Jodoform*, CHJ_3, molekulare Verbrennungswärme: 161,8 Cal. (konst. Vol.) u. 161,9 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: —33,1 Cal. Die Substitution von H durch J absorbiert also eine der Anzahl der substituierten Atome proportionale Wärmemenge. — *Äthyljodid*, C_2H_5J, Kp. 71°, molekulare Verbrennungswärme: 355,4 Cal. (konst. Vol.) und 356,0 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: +5,12 Cal. (Fl.) und —24 Cal. (Gas). — *n-Propyljodid*, C_3H_7J, Kp_{748}. 103°, molekulare Verbrennungswärme: 512,3 Cal. (konst. Vol.) u. 514,3 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: +10,2 Cal. — *Isopropyljodid*, C_3H_7J, molekulare Verbrennungswärme: 507,4 Cal. (konst. Vol.) u. 509,1 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: +15,0 Cal.

Allyljodid, C_3H_5J, molekulare Verbrennungswärme: 476,85 Cal. (konst. Vol.) und 478,33 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: —22,9 Cal. — *Jodbenzol*, C_6H_5J, molekulare Verbrennungswärme: 770,0 Cal. (konst. Vol.) und 770,7 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: —32,3 Cal. — *o-Jodbenzoësäure*, $C_7H_5O_2J$, molekulare Verbrennungswärme 769,4 Cal. (konst. Vol.) u. 769,6 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: +63,1 Cal. — *Jodsalicylsäure*, $C_7H_5O_3J$, molekulare Verbrennungswärme: 706,5 Cal. (konst. Vol.) und 706,4 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: +126,3 Cal. — *Dijodsalicylsäure*, $C_7H_4O_3J_2$, molekulare Verbrennungswärme: 700,2 Cal. (konst. Vol.) und 699,9 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: +98,3 Cal. — *Äthylenjodid*, $C_2H_4J_2$, molekulare Verbrennungswärme: 324,3 Cal. (konst. Vol.) u. 324,9 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: +1,7 Cal. — *Äthylenperjodid (Dijodoform)*, molekulare Verbrennungswärme: 261,6 Cal. (konst. Vol. u. konst. Druck). Bildungswärme: —73,0 Cal. — *Jodpyrrol (Jodol)*, C_4HNJ_4, molekulare Verbrennungswärme: 503,3 Cal. (konst. Vol.) u. 503,1 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme: —91,4 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1094—1101. [23/4.*].) HESSE.

C. Brown, *Abänderung des von Nernst angegebenen osmotischen Versuchs.* Dieser Vers. (NERNST, Theoret. Chemie, 2. Aufl. S. 132) besteht darin, dafs reiner Ä. und mit Bzl. gesättigter Ä. durch eine tierische, mit W. getränkte Membran getrennt werden. Da diese Membran wohl Ä. hindurchläfst, jedoch kein Bzl., da Ä. in W. l. ist, Bzl. aber nicht, so wird reiner Ä. durch die Membran zur Benzollsg.

wandern. Vf. benutzt als halbdurchlässige Wand eine Flüssigkeitsschicht ohne Membran. In einer Flasche wird auf den Boden W. mit Phenol gesättigt und Calciumnitrat in Lsg., darüber Phenol mit W. gesättigt und über dieses als dritte Schicht wiederum W. mit Phenol geschichtet. Die Mittelschicht löst kein Calciumnitrat, sie wandert aber nach oben, weil durch sie hindurch das W. mit Phenol zur Wasser-Phenol-Calciumnitratlsg. gezogen wird. (Proc. Roy. Soc. Edinb. **22**. 439—40; Z. f. Elektrochemie **6**. 531.) ARENDT.

Karl Schirmeisen, *Zur Ausgestaltung des periodischen Systems der chemischen Elemente.* Der Vf. stellt die Elemente einer jeden Periode auf der Peripherie eines Kreises durch Punkte dar, deren Entfernung voneinander dem Abstand der Atomgewichte entspricht. Die Elemente der grofsen Periode werden auf achtförmigen Doppelkreisen angeordnet. Der Vf. will durch diese Anordnung auch die Aktivität der Elemente als periodische Funktion nachweisen, die neben den Schmelzpunktsregelmäfsigkeiten und dem Übergang vom sauren zum basischen Charakter hervortritt. Auch das Auftreten farbiger Ionen scheint mit der Abnahme der Aktivität und des basischen Charakters in den einzelnen Periodenkreisen in Zusammenhang zu stehen. (Z. physik. Ch. **33**. 223—36. [17/4.].) BODLÄNDER.

Tsvett, *Über die umkehrbare Verflüssigung. Neue physikalisch-chemische Eigenschaft der Albuminoïdsubstanzen.* Über die vorliegende Arbeit wurde in der Hauptsache bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 551; C. **99**. II. 993) berichtet. Vf. teilt seine Beobachtungen noch etwas eingehender mit und vervollständigt dieselben durch theoretische Betrachtungen über die umkehrbare Verflüssigung. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 309—19. 20/4.) HESSE.

Wilhelm Vaubel, *Meine theoretischen Arbeiten und die Kritik.* Die Anschauungen des Vf.'s sind von KÜSTER angegriffen worden. Der Vf. setzt sie nochmals auseinander und betont dabei in bezug auf die Angabe des Referates der früheren Arbeit (S. 391), dafs er für den Kohlenstoff von den beiden im Referate angegebenen Formeln Formel C_{24} für richtiger halte als die Formel $C_{87,7}$. Die Frage, wodurch sich die Rkk. mit blofser Gravitoaffinität von solchen mit gemischter Gravito- und Elektroaffinität unterscheiden, beantwortet der Vf. dahin, dafs die blofse Gravitoaffinität bei Trennungen gleichartiger Teile, z. B. bei der Zerlegung von J_2 in 2 J in Betracht komme, aufserdem aber „mitunter" auch bei Ausfällungen, z. B. von Chlorsilber. „Bei den meisten übrigen Umsetzungen findet eine kombinierte Wirkung von Gravito- und Elektroaffinität statt." Soweit der Referent die Ausführungen des Vf.'s verstanden hat, soll die Gravitoaffinität die Differenz zwischen Bildungswärme und elektromotorischer Kraft oder Zersetzungsspannung ausfüllen, und es wird angenommen, dafs die Gravitoaffinität M 1,122 Calorien äquivalent sei, wo M das Molekulargewicht des Stoffes ist. Unter den Beweisen für seine Auffassung führt der Vf. z. B. die Wasserstoff—Chlorkette an, bei der die Bildungswärme 393, die der elektromotorischen Kraft äquivalente Wärme 328 *k* ist. Die Differenz 65 *k* stimmt nach Annahme des Vf.'s genügend genau mit dem Werte der Gravitoaffinität $36{,}5 \times 1{,}122 = 41$ *k* überein. Bei der Knallgaskette, wo die Differenz für ein Molekül 181 *k* beträgt, wird sie durch die Bildungswärme der vom Vf. angenommenen komplexen Moleküle $(H_2O)_6$ und die Gravitoaffinität des W. ausgefüllt, welche zusammen 141 *k* ergeben. Aufser diesen Anschauungen werden auch des Vf.'s stereochemische Arbeiten gegen Angriffe von KÜSTER verteidigt, gegen welche der Vf. das günstigere Urteil anderer Forscher anführt. (Chem.-Ztg. **24**. 371—73. [2/5.].) BODL.

F. Haber, *Über die elektrolytische Reduktion der Nitrokörper.* Es werden im wesentlichen die Ergebnisse wiedergegeben, über die schon früher berichtet worden

ist (Z. f. Elektrochemie **4**. 506; C. **98**. II. 25; Z. physik. Ch. **32**. 193; C. **1900**. I. 579. HABER u. SCHMIDT, Z. physik. Ch. **32**. 271; C. **1900**. I. 591.) Von den Ergänzungen durch neuere Unterss. sei die Besprechung der neu aufgetretenen Möglichkeit für die B. des Azobenzols hervorgehoben, die sich aus den Beobachtungen von BAMBERGER und BRADY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 271; C. **1900**. I. 542) über die B. von Azobenzol durch Wasserentziehung aus Phenylhydroxylamin mittels Alkalien ergiebt. Diese Bildungsweise kann auch bei der elektrolytischen Entstehung des Azobenzols neben der vom Vf. und SCHMIDT aufgeklärten Bildungsweise eine Rolle spielen. Verss. des Vf.'s über die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten der konkurrierenden Rkk. scheinen aber zu ergeben, dafs die B. durch Anhydrisierung des Phenylhydroxylamins quantitativ hinter der B. durch Oxydation des Phenylhydroxylamins mit Nitrobenzol zurücktritt. — Die Einwirkung der Konzentration des Wasserstoffs in der Kathode auf die Reduktionsgeschwindigkeit wurde neuerdings vom Vf. auch am Beispiel der elektrolytischen Reduktion des Chinons zu Hydrochinon untersucht. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 433—39. [1/5.] Karlsruhe.) BODL.

R. Moreschini, *Über eine Erscheinung, die sich beim Abkühlen überschmolzener Substanzen zeigt.* Vf. hat beobachtet, dafs die Geschwindigkeit, mit der das Thermometer beim Abkühlen von Fettsäuren u. ihren Gemischen (vgl. BENEDIKT-ULZER, Analyse der Fette, S. 99), von Thymol, Anethol, sowie überhaupt von krystallisierbaren, überschmelzbaren Substanzen sinkt, in überraschend gleichmäfsiger und regelmäfsiger Weise verzögert wird, gleiche äufsere Bedingungen vorausgesetzt. In Gemischen von Fettsäuren, speziell bei Ggw. gröfserer Mengen von Ölsäure, ist der E. ca. 0,15° niedriger als die Temperatur, bei der man die Verzögerung beobachtet, während bei reinen Substanzen diese beiden Temperaturpunkte zusammenfallen. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 339—44. 2/5. [18/2.].) ROTH.

Charles Alfred West, *Die Dissociationskonstante des Azoimids (Stickstoffwasserstoffsäure).* (Kurzes Ref. s. S. 841.) Aufser der im kurzen Ref. mitgeteilten Leitfähigkeit der freien S. wird noch für das Natriumsalz angegeben:

v	μ
10	94,9
100	104,1
1000	108,2.

(J. Chem. Soc. London **77**. 705—7. Mai. London. Royal College of Science.) POSNER.

J. M. van Bemmelen, *Die Absorption. 6. Abhandlung. Die Absorption von Stoffen aus Lösungen.* (5. Abh. s. S. 648.) In der Einleitung erörtert Vf. die Analogie in der Absorption der Gels und derjenigen poröser Stoffe und begründet die von ihm gewählte Bezeichnung „*Absorption*“ im Gegensatz zur „*Adsorption*“. In den folgenden Abschnitten: II. Teilung eines gel. Stoffs zwischen zwei flüssigen Schichten, III. Teilung eines gel. Stoffs zwischen einem absorbierenden Körper u. der Lsg., IV. Absorption von Stoffen, die in kolloidaler Lsg. sind, V. Absorption von krystalloidalen Stoffen aus homogenen Lsgg. VI. Die bei der Absorption aus Lsgg. wirksamen Faktoren, VII. Gang der Absorption, VIII. der Absorptionsfaktor und die Absorptionskurve, IX. Absorption aus einer Lsg. von 2 Stoffen; chemische Rkk. dabei, X. Absorption von Salzlsgg., bei denen Hydrolyse stattfindet, XI. Verlust des Absorptionsvermögens durch Modifikation der Struktur, oder durch Übergang in den krystallinischen Zustand — diskutiert er die auf diesem Gebiet bisher erzielten Resultate und weist auf die hier zum Teil noch recht lückenhafte Forschung hin. Bei dem zusammenfassenden Inhalt ist ein vollständiger, kurzer Auszug der sehr um-

fangreichen Arbeit kaum möglich, und es sei deshalb nur auf einige Punkte aus derselben besonders hingewiesen.

Zu IV. Die Aufnahme von Gerbsäure durch Haut, diejenige von Farbstoffen im Solzustand erklärt Vf. als Absorptionserscheinungen zwischen Kolloiden, ebenso wie die amorphen Komplexe, die oft bei Ndd. entstehen, und denen man oft irrtümlicher Weise chemische Formeln zugeschrieben hat. (Z. B. Schwefelselen aus $SeO_2 + H_2S = Se + S$.)

Zu VI. Die betreffenden Faktoren sind: 1. Art (chemische Natur) und Bau des Kolloids (Granularkörper, Netzwerk, Wabenbau, Verdickung der Wände, Verengung der Höhlen). 2. Art des Lösungsmittels (da die Wirkung des Lösungsmittels auf die gel. Substanz der Absorptionskraft des Gels entgegengesetzt ist). 3. Art des gelösten Stoffs. 4. Zustand der Moleküle des gelösten Stoffs. 5. Temperatur.

Zu VIII. (s. a. IV.) Das Färben organischer Gewebe ist vielfach nicht als Lösungsprozeſs nach O. Witt, sondern als ein Absorptionsprozeſs zu betrachten, bei dem sich ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration der Farbstofflsg. und der Konzentration des Gewebes an Farbstoff sich einstellt (z. B. Seide und Fuchsin oder Pikrinsäure).

Zu IX. Vielfach lassen sich aus kolloidalen Ndd., welche eine S., Base oder ein Salz enthalten, diese mit einer Lsg., z. B. eines Salzes, schneller entfernen, als mit reinem W., z. B. $AlCl_3$ aus SiO_2-Hydrogel mit einer Lsg. von KCl. Dabei tritt oft teilweise chemische Substitution des im Gel gelösten Stoffs durch den neu zugesetzten ein. Für die Absorption der Ackererden ist die Ggw. von kolloidalen Eisenaluminiumsilikaten und Humus Bedingung; dabei ist die Stärke des Absorptionsvermögens u. damit auch die Substitution verschieden für verschiedene Basen, z. B. stärker für Kali als für Natron. Daſs dabei teilweise Hydrolyse in Base u. S. eintreten kann, von denen das eine mehr aufgenommen wird als das andere, zeigt Vf. in X. und fragt sich, ob nicht auch die Bildung der HCl im Magen auf ähnliche Erscheinungen zurückzuführen sei. (Z. anorg. Ch. **23**. 321—73. 4/5. [21/2.] Leiden. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) Ruff.

Fr. Richarz, *Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit.* Es wird in elementarer Weise abgeleitet, daſs für einatomige Gase das Verhältnis der spezifischen Wärmen 1,66 und die Atomwärme bei konstantem Volum 3 ist. Für feste Körper kommt bei der Erwärmung um einen Grad zu der zur Erhöhung der lebendigen Kraft nötigen Arbeitsmenge noch diejenige, die aufgewendet werden muſs, um das Atom aus seiner Ruhelage zu verschieben. Wenn das Atom sich nur um Abstände aus der Gleichgewichtslage entfernt, die gegen seine Abstände von den benachbarten Atomen klein sind, ist für die einem Grad Erwärmung entsprechende Verschiebung eine Arbeit aufzuwenden, die ebensogroſs ist wie diejenige, welche für die Erhöhung der lebendigen Kraft verbraucht wird. Daraus ergiebt sich als Atomwärme fester Körper der Wert $3 + 3 = 6$, der dem nach dem Gesetze von Dulong und Petit gefundenen nahe kommt. Kleinere Abweichungen lassen sich dadurch erklären, daſs thatsächlich die spezifische Wärme bei konstantem Druck gemessen wird, die um das 1,01—1,04fache gröſser ist als die bei konstantem Volum, und daſs die Kompressibilität der festen Stoffe, welche es bedingt, ob der Faktor gröſser oder kleiner ist, bei den einzelnen Stoffen verschieden ist. Die gröſseren Abweichungen erklären sich daraus, daſs nicht in allen Fällen die Annahme richtig ist, daſs die Verschiebungen aus der Gleichgewichtslage klein sind gegen die Abstände zwischen den Atomen. Wenn die Atomvolume klein und wenn auch die Atomgewichte klein sind, so ist diese Annahme nicht richtig, und dann müssen die Atomwärmen kleiner sein als 6. Thatsächlich sind die Abweichungen vom Dulong-Petit'schen Gesetz bei denjenigen Elementen am gröſsten, bei denen gleichzeitig Atomgewichte u. Atomvolume

klein sind. Entsprechend der Theorie ist es auch, dafs, wie BEHN findet, bei tiefen Temperaturen die spezifischen Wärmen um so stärker mit der Temperatur abnehmen, je kleiner das Atomgewicht ist. Auch dafs, je gröfser die Abweichungen vom DULONG-PETIT'schen Gesetz sind, die Atomwärme um so mehr bei fallender Temperatur sinkt, entspricht der Theorie. (Festschr. der Philos. Fak. der Univ. Greifswald zur 50jährigen Doktorjubelfeier von H. LIMPRICHT. Naturw. Rundsch. **15**. 221—25. [5/3.].)
BODLÄNDER.

P. G. **Donnan**, *Die relativen Effusionsgeschwindigkeiten von Argon, Helium und einigen anderen Gasen.* Die Diffusion von Argon und Helium ist, wie RAMSAY u. COLLIE gefunden haben (Proc. Royal Soc. London **60**. 206) gröfser als dem Gesetz der Proportionalität mit den Reziproken der Quadratwurzeln aus den Dichten entspricht. Es wurde, um den Einflufs der Reibung zu eliminieren, die *Effusion* aus Öffnungen von sehr geringer Wandstärke untersucht. Die Effusion von *Wasserstoff*, *Sauerstoff* und *Kohlenoxyd* erfolgt, wenn eine Störung durch die Zähigkeit vermieden oder in Rechnung gezogen wird, dem Gesetz der umgekehrten Quadratwurzeln entsprechend. Dieses gilt nur dann streng, wenn ideale Gase vorliegen, bei denen das Verhältnis der spezifischen Wärmen das nämliche ist. Die Effusion des *Argons* erfolgt, verglichen mit der des Sauerstoffs, um etwa $3^1/_2{}^0/_0$ schneller als der Theorie entspricht. Dies steht qualitativ in Übereinstimmung mit der adiabatischen Theorie des Ausflusses u. dadurch mit dem Umstande, dafs das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei Argon gröfser ist, als bei Sauerstoff. Aber auch *Kohlendioxyd* zeigt, obwohl es doch ein geringeres Verhältnis der spezifischen Wärmen besitzt als Sauerstoff, eine gröfsere — und zwar um $1^0/_0$ zu grofse — Effusion als der Theorie für ideale Gase entspricht. Bei Helium ergaben sich keine konstanten Zahlen. Immer aber liegen die Abweichungen von der Theorie in einer Richtung, die dem Verhalten des Argons nicht entspricht. Es ist möglich, dafs die Abweichungen bei Kohlendioxyd u. Helium darauf beruhen, das beide Abweichungen von den Gasgesetzen zeigen. Beim Kohlendioxyd entsprechen diese Abweichungen der Richtung nach denen, die sich aus der Effusion ergeben. Helium ist in höherem Grade als Wasserstoff ein „übervollkommenes" Gas. Es ist möglich, dafs dadurch auch die von der Theorie abweichenden Ergebnisse der Diffusionsversuche erklärt werden können. (Philos. Mag. [5] **49**. 423—46. Mai. London. Univ. College.) BODLÄNDER.

K. **Ikeda**, *Einfache Ableitung des van't Hoff'schen Gesetzes vom osmotischen Drucke.* Es wird ein Vorlesungsversuch mitgeteilt, der nach bekannten Prinzipien den osmotischen Druck vermittels des Partialdruckes in einem Gasgemisch erläutern will. Für den Beweis der Identität von Gasdruck und osmotischem Druck, für das HENRY'sche Gesetz u. den Verteilungssatz, werden die bekannten Formeln in etwas abgeänderter Form abgeleitet. (Z. physik. Ch. **33**. 280—86. 2/5.) BODLÄNDER.

K. **Ikeda**, *Ableitung der Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore für Dissociationsgemische.* In der von NERNST und von VAN'T HOFF mehrfach benutzten Weise leitet der Vf. die Gleichungen mit Hilfe von idealen Lösungsmitteln ab, von denen jedes nur eine von den an der Rk. beteiligten Molekülarten löst. So wird z. B. Benzol als ausschliefsliches Lösungsmittel der Doppelmoleküle, W. als solches der einfachen Moleküle von Essigsäure benutzt, um die Gleichungen für die Rk.:

$$(C_2H_4O_2)_2 \rightleftarrows 2\,C_2H_4O_2$$

abzuleiten. (Z. physik. Ch. **33**. 287—94. 2/5.) BODLÄNDER.

W. B. **Hardy**, *Über den Mechanismus der Erstarrung in umkehrbaren Kolloidsystemen.* (Z. physik. Ch. **33**. 326—43. 2/5. — C. **1900**. I. 898.) BODLÄNDER.

W. C. D. Whetham, *Die Dissociation verdünnter Lösungen beim Gefrierpunkte.* Z. physik. Ch. **33**. 344—52. 2/5. — C. **1900**. I. 940.) BODLÄNDER.

J. R. Rydberg, *Die Härte der einfachen Körper.* Es wurde nach den Angaben der Litteratur für die festen Elemente die Härte in Graden der Skala von MOHS geschätzt. Die Ergebnisse siud, nach dem periodischen System geordnet, aus der Tabelle zu ersehen:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.		
Li	Be	B	C	N	O	F	—	—	—
0,6	(3,0)	9,5	10	(0,2)	(0,5)	(0,2)	—	—	—
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	—	—	—
0,4	2,0	2,9	7,0	0,5	2,0	(0,4)	—	—	—
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
0,5	1,5	(3,0)	(4,0)	(6,0)	9,0	(6,0)	4,5	(5,0)	5,0
Cu	Zn	Ga	Gm	As	Se	Br	—	—	—
3,0	2,5	(1,5)	(3,0)	3,5	2,0	(0,6)	—	—	—
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd
0,3	1,8	(3,0)	(4,0)	(6,0)	(8,5)	—	6,5	(6,0)	4,8
Ag	Cd	Zn	Sn	Sb	Te	J	—	—	—
2,7	2,0	1,2	1,8	3,0	2,3	(0,8)	—	—	—
Cs	Ba	La	Ce	Di	—	—	—	—	—
0,2	(2,0)	(3,0)	(3,0)	5,0	—	—	—	—	—
—	—	—	—	Ta	W	—	Os	Ir	Pt
—	—	—	—	(7,0)	(9,0)	—	7,0	6,5	4,3
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	—	·	—
2,5	1,5	1,2	1,5	2,5	—	—	—	—	—

Die eingeklammerten Zahlen sind die wahrscheinlichen Werte für die nicht untersuchten Elemente. Sie sind bestimmt durch Vergleichung der Kurve der Härten mit der sehr ähnlichen Kurve der F. Die Alkalimetalle befinden sich an den Minimis der Kurve, die Erdalkalien etwas darüber. (Z. physik. Ch. **33**. 353 bis 359. 2/5. Lund.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Edward Divers und **Tamemasa Haga**, *Die Reaktion zwischen Sulfiten und Nitriten.* (J. Chem. Soc. London **77**. 673—91. — C. **1900**. I. 842.) POSNER.

Alexander Scott, *Die Darstellung reiner Bromwasserstoffsäure.* (J. Chem. Soc. London **77**. 648—51. — C. **1900**. I. 844. Davy Faraday Research Lab.) POSNER.

F. Fittica, *Über schwarzen Phosphor und die Umwandlung von Phosphor in Arsen.* Schüttelt man konz. Ammoniak mit *Phosphor* bei 60° unter Zutritt von Luft, so wird nach FLÜCKIGER (Arch. d. Pharm. **230**. 159; C. **92**. I. 921) der P in Phosphorwasserstoff übergeführt, und es hinterbleibt das als Verunreinigung vorhandene *Arsen* als sog. *schwarzer Phosphor.* Vf. hat diesen Versuch wiederholt — unter

anderem durch Erhitzen von amorphem P mit Ammoniumnitrat — und daß Arsen durch die üblichen Methoden nachgewiesen; er schätzt die erzielte Ausbeute an As auf 8—10% und schliefst daraus auf eine wahre Umwandlung des Phosphors in Arsen, welches letztere als eine Stickstoffsauerstoffverbindung des P zu betrachten sei, entsprechend der Formel PN_2O, wofür er auch eine Gleichung aufstellt. (Leopoldina **36**. 40. März. Halle.) RUFF.

Alexander Scott, *Ein neues Sulfid des Arsens.* (J. Chem. Soc. London **77**. 651—53. — C. **1900**. I. 844. Davy Faraday Research Lab.) POSNER.

Pouget, *Über die Alkaliselenioantimonite.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1133—35. [23/4.*] Rennes. Fakultät d. Wiss. — C. **1900**. I. 90.) HESSE.

E. A. Letts und **R. F. Blake**, *Das Kohlensäureanhydrid der Atmosphäre.* Als die Vff. nach der unter PETTENKOFER's Namen gehenden Methode das Kohlensäureanhydrid des Websaales einer Fabrik zu Belfast bestimmten, führten parallel laufende Verss. zu so abweichenden Resultaten, dafs die Fehlerquellen mehr in der Methode selbst, als in deren nicht hinreichend sorgfältiger Anwendung gesucht werden mufsten. Experimentell wurde erwiesen, dafs das angewendete Barytwasser das Glas genügend stark angriff, um das Titrieren zu beeinflussen. Diesem Übelstand wurde begegnet, indem das Aufnahmegefäfs innen mit einem ziemlich dicken Paraffinüberzug versehen und mit einer Mafspipette so verbunden wurde, dafs nur gereinigte Luft eintreten konnte. Das Titrieren u. das Entfernen des Barytwassers aus dem Absorptionsgefäfs wurde im Vakuum vorgenommen. Die Büretten für die S. hatten unten eine sorgfältig graduierte Verengerung, schliefslich wurde noch Wert darauf gelegt, dafs das destillierte W. für die Normallsgg. frei von Carbondioxyd war. Wurden diese Vorsichtsmafsregeln inne gehalten, so lieferten künstliche Gemische sehr genaue analytische Ergebnisse, u. ergaben Parallelverss. mit natürlicher Luft sehr gut übereinstimmende Endresultate. Als Indikator empfiehlt sich Phenolphtaleïn.

Auf das Original verwiesen sei in bezug auf folgende Kapitel, in denen die Vff. die seither angestellten Unterss. zusammenfassen u. kritisch besprechen: Gehalt der Luft an Carbondioxyd, Schwankungen in diesem Gehalt, u. zwar bedingt durch die Lage und örtliche Einflüsse, durch Tag und Nacht, durch die Vegetation, durch atmosphärische Ndd. (Nebel bis Regen und Schnee), durch den Wind, durch die Jahreszeiten, die Bewölkung u. Sonne, sowie schliefslich durch die Höhenlage. Ein erster Anhang ist den Beziehungen zwischen der Grundluft und dem Carbondioxydgehalt der Atmosphäre gewidmet, in einem zweiten Anhang bespricht CALDWELL die Resultate, welche er mit PETTENKOFER's Methode und mit der durch die Vff. modifizierten Methode erhalten hat. Nach PETTENKOFER lagen die Abweichungen pro 10000 Tle. zwischen +26 und +44, nach LETTS und BLAKE zwischen —0,3 und +0,2. Ein sehr ausführliches Litteraturverzeichnis ist der Abhandlung beigegeben. (Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society [N. S.] **9**. Part II. 105—270.) HAZARD.

Lord Rayleigh, *Die Dichte des Wasserstoffs nach Trocknung mit flüssiger Luft.* Den Vf. interessierte es, zu wissen, ob bei der üblichen Bestimmungsweise der D. von Wasserstoff nach Trocknen des Gases durch Phosphorsäureanhydrid es einerseits völlig getrocknet ist, andererseits keine neue Verunreinigung aufnimmt. Er trocknete deshalb den Wasserstoff, indem er ihn langsam ein dünnes, in fl. Luft eintauchendes Glasrohr passieren liefs. Ein Unterschied in der D. war nicht nachzuweisen. (Chem. News **81**. 193. 27/4. [5/4.].) WOY.

E. Péchard, *Über die Verbindungen der Metalljodide mit Schwefligsäureanhydrid.* Leitet man SO_2 in ein Glasrohr, welches trockenes, pulverisiertes KJ enthält u. auf

— 20° abgekühlt ist, so verbindet sich das SO_2 mit dem KJ. Die entstehende Verb. hat bei 0° die Formel SO_2KJ. Auch die Jodide von Na, NH_4, Ba und Ca geben analoge Verbb. Jodsilber absorbiert gleichfalls SO_2 und färbt sich dabei ziegelrot. HJ verbindet sich mit SO_2 unter B. einer jodfreien, orangegelben Lsg. Die Chloride und Bromide zeigen analoge Erscheinungen nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1188—90. [30/4.*] École norm. supér.) Hesse.

Moritz Eckardt und **Edmund Graefe**, *Zur Kenntnis des physikalischen Verhaltens des Cäsiums.* Das Cs war nach dem Verf. der Vff. (Z. anorg. Ch. **22**. 158; C. **99**. II. 985) dargestellt und wurde in flüssigem Zustande untersucht. Es ergab sich: D^{40}. 1,8273 (im Mittel); E. 26,37° C.; Leitfähigkeit kurz oberhalb seines F., bei 27°, = 3,63 (Ag = 100); spezifische Wärme = 0,04817 (bestimmt mit dem Bunsen'schen Eiskalorimeter), also Atomwärme = 6,406; Schmelzwärme für 1 g Cs = 3,73 cal.; Volumänderung beim Erstarren für 1 ccm geschmolzenes Cs = 0,02627 ccm = 2,627% Kontraktion; wirklicher Ausdehnungskoeffizient zwischen 27—100° C. = 0,0003948 für 1° Temperaturzunahme. Durch Rechnung aus diesen Daten ergiebt sich für festes Cs D^{26}. = 1,886, und für flüssiges Cs bei 27° D^{27}. = 1,836. (Z. anorg. Ch. **23**. 378—82. 4/5. [22/2.] Anorg.-chem. Lab. Dresden.) Ruff.

Felix B. Ahrens, *Über zufällige Verunreinigungen von Calciumcarbid.* Es fanden sich in einem Calciumcarbid gröfsere Massen einer Siliciumkupfereisenlegierung, die wohl durch Abschmelzen der Kabel und der Elektrodenklammern infolge von Kurzschlufs in die Masse gekommen ist. Graue Stücke der Härte 8—9 enthielten 27% Si, 60,62% Fe, 4,66% Cu, 1,97% P, rötliche Stücke der Härte 7—8 enthielten 24% Si, 51,58% Fe, 23,76% Cu, 0,66% C, und graue, schalenartige Krusten enthielten 19,6% Si, 58,5% Fe und 21,9% Cu. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 439—40. 1/5. Breslau.) Bodländer.

M. E. Pozzi-Escot und **H. C. Couquet**, *Mikrochemische Untersuchungen über Yttrium, Erbium und Didym.* Yttriumsalze geben mit Ammoniumchromat ein in wenigen Minuten krystallisierendes Yttriumchromat, hexagonale, schwach violett gefärbte, grofse Krystalle. Mit einer Lsg. von Chromsäure in H_2SO_4 geben Yttriumsalze kleine Krystalle, welche sich allmählich in sehr voluminöse Krystalle verwandeln. Erbiumsalze bilden mit Ammoniumchromat ein nicht oder nur schwierig krystallisierendes Chromat. Mit einer Lsg. von Chromsäure in H_2SO_4 bilden Erbiumsalze schlecht definierbare Krystalle. Didymsalze liefern bei Einw. von Ammoniumchromat ein in orangefarbenen, voluminösen Krystallen sich ausscheidendes Didymchromat. Mit Couquet'schem Reagens (Lsg. von Chromsäure in H_2SO_4) geben Didymsalze einen amorphen Nd., welcher allmählich krystallinisch wird. Yttrium-, Erbium- und Didymsalze bilden mit Palladiumchlorid charakteristische Doppelchloride. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1136. [23/4.*].) Hesse.

Eug. Demarçay, *Über das Samarium.* Durch Überführen in die Magnesiadoppelnitrate (vgl. S. 1011) kann das Samarium in reinem Zustande erhalten werden. Bei der durch mehrfache Krystallisation bewirkten Trennung wurden die zwischen dem Neodym und dem Samarium liegenden Fraktionen auf einige 20 g reduziert, während die abgetrennten Fraktionen mehrere Kilogramm betrugen. Es scheint also, als ob zwischen diesen beiden Elementen kein Mittelglied existiert. Die in den Mittelfraktionen enthaltenen Oxyde ergeben nur die übereinandergelagerten Spektren von Samarium und Neodym. Die trotz der mehrfachen Umkrystallisation sehr konstanten Eigenschaften des Samariums zeigen andererseits an, dafs das Samarium ein einfacher Körper und kein Gemenge ist. Das Samariumoxyd ist ein fast weifses Pulver, welches in gröfseren Massen einen gelben Reflex zeigt. Vf. giebt eingehend

die bei der spektroskopischen Unters. der Samariumsalze beobachteten Linien und deren Intensität an. Das Spektrum zeigt eine sehr grofse Anzahl von Linien, aber nur sehr wenige sind charakteristisch.

Die Bestimmung des Atomgewichtes des Samariums ergab zwischen 148 u. 147,2 liegende Werte (O = 16). — Das Samariummagnesiumnitrat, $Sm(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$, ist ein hellgelbes, in grofsen Rhomboedern krystallisierendes Salz, F. 93,5 bis 94,5°. — Das einfache Nitrat, $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, orangerote Prismen, hat F. 78 bis 79° und ist sehr hygroskopisch. Der F. ist schwer zu beobachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1185—88. [30/4.*].) HESSE.

H. N. Morse u. **H. G. Byers**, *Über die Ursache der Sauerstoffentwickelung bei der Absorption oxydierbarer Gase durch Übermangansäure.* Es ist früher gezeigt worden, dafs die Sauerstoffentwickelung, welche eintritt, wenn Wasserstoff oder Kohlenoxyd durch angesäuerte Lsgg. von Kaliumpermanganat absorbiert werden, zurückzuführen ist auf die Einw. des gebildeten Peroxyds, auf den Überschufs von Übermangansäure. Die Ursache dieser Einw. ist wahrscheinlich die Tendenz eines Teiles der einfacheren Peroxydmoleküle, sich zu komplexeren auf Kosten der S. zu polymerisieren. Die Vff. zeigen nun durch neue Experimente, dafs, wenn Kohlenoxyd durch neutrale Lsgg. von Kaliumpermanganat absorbiert wird, keine Sauerstoffentwickelung stattfindet. Wird dann aber nachher S. zugefügt, so tritt die Sauerstoffentwickelung genau so ein, wie bei Anwendung einer ursprünglich sauren Lsg. Wenn die Ursache der Reduktion der Säure wirklich die obengenannte Tendenz eines Teiles der Peroxydmoleküle ist, so mufste die Sauerstoffentwickelung immer langsamer werden, je mehr die Polymerisation fortschreitet. Die Verfasser zeigen, dafs dies thatsächlich der Fall ist. Schliefslich mufste, wenn die Polymerisation des Oxyds die Ursache ist, bei konstanter Menge des absorbierten Gases, die in gegebener Zeit entwickelte Sauerstoffmenge wachsen mit wachsender Konzentration der Übermangansäure. Die Vff. geben eine Reihe von Versuchsresultaten in dieser Beziehung zahlenmäfsig an. Die Versuche wurden in dem in Figur 56 abgebildeten Apparat ausgeführt, in den die Fll. durch das obere Rohr, die Gase durch den seitlichen Ansatz eingeführt wurden. (Amer. Chem. J. **23**. 313—22. April. [Februar.] Chem. Lab. JOHN HOPKINS Univ.) POSNER.

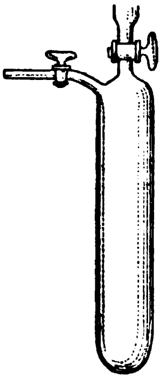


Fig. 56.

Henri Moissan u. **Venturi**, *Untersuchung des Manganfluorürs.* Das Manganfluorür wurde durch Einw. von HF-Lsg. und von gasförmigem HF auf metallisches Mn, Zers. von Manganfluorsilikat u. durch Einw. von wss. HF auf Mangancarbonat dargestellt u. aufserdem in folgender Weise in krystall. Form gewonnen: Ein Gemenge von 220 g geschm. $MnCl_2$ u. 160 g MnF_2 wurde zum Schmelzen erhitzt, langsam abgekühlt, mit W., verd. Essigsäure und nochmals mit W. gewaschen. Das wasserfreie Manganfluorür, MnF_2, krystallisiert in rosigen Prismen, D. 3,98, F. 856°, unl. in W., A., Ä., l. in schm. Manganchlorür. Durch Einw. von Metallen u. Metalloiden wird das MnF_2 leicht reduziert, es absorbiert sehr leicht Fluor unter B. von Mn_2F_6, beim Erhitzen im O-Strom auf 400° wird das MnF_2 oxydiert, bei 1000° verwandelt es sich vollständig in Mn_3O_4. Bei längerem Kochen des MnF_2 mit W. entsteht ein Manganoxyfluorür; bei der Einw. von Wasserdampf auf das Manganfluorür, welches auf 1200—1300° erhitzt ist, wird Manganoxydul, bei Einw. von H_2S bei derselben Tem-

peratur grünes, kryst. Schwefelmangan erhalten. In flüssigem NH_3 ist das Fluorür swl., es addiert aber NH_3 unter B. der Verb. $3MnF_2 \cdot 2NH_3$, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von NH_3 zers. Das Manganfluorür ist ll. in konz. HCl u. HNO_3, beim Kochen des Fluorürs mit KOH oder NaOH entsteht Manganoxyd und Alkalifluorid. Durch schm. KOH, KNO_3 und $KClO_3$ wird das Manganfluorür unter B. von Manganat zersetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1158—62. [30/4.*].) HESSE.

Fonzes-Diacon, *Über Bleiselenide und -chlorselenide.* Krystallisiertes Bleiselenid, PbSe, wird durch Reduktion des Seleniats mit H oder C, durch Einw. von H_2Se auf die Dämpfe von Chlorblei und durch Schmelzen des gefällten Bleiselenids im elektrischen Ofen gewonnen, graublaue, glänzende, grofse Krystalle, D^{15}. 8,10, werden von rauch. HCl erst nach längerem Kochen zers., ll. in HNO_3, H_2SO_4 wirkt unter B. von $PbSO_4$ und SO_2 ein, Wasserdampf zers. das Bleiselenid bei Rotglut partiell in H_2Se und Bleioxyd. — Leitet man in eine 30%ige Lsg. von Bleiacetat HCl im N-Strome bis zur B. von $PbCl_2$-Krystallen und dann einen stark verd. Strom H_2Se, so entsteht ein weinroter Nd., das *Bleichlorselenid*, welches beim Erhitzen und beim Kochen mit W. in schwarzes Selenid verwandelt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1131—33. [23/4.*].) HESSE.

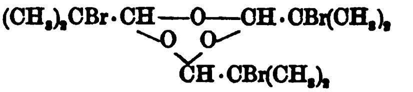
H. Brereton Baker, *Dampfdichte von getrocknetem Merkurochlorid.* (J. Chem. Soc. London **77**. 646—48. — C. **1900**. I. 846. Dulwich College.) POSNER.

Br. Pawlewski, *Über Dichte, Brechungsvermögen und Gehalt der Lösungen von Natriumwolframat.* Die genannten Konstanten sind für die Salze Na_2WO_4 und $Na_2WO_4 + 2H_2O$ in verschieden konzz. Lsgg. ermittelt und in einer Tabelle zusammengestellt worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1223—24. 14/5. [24/4.] Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule. Lemberg.) STELZNER.

Organische Chemie.

Ch. Pouret, *Bromieren mit Aluminiumbromid.* Erhitzt man Chlf. und $AlBr_3$ auf 100° (Rohr), so entstehen 75% der Theorie an *Bromoform*, ohne dafs Chlorbromverbb. sich bilden. — *Methylenbromid*, CH_2Br_2, wird in analoger Weise gewonnen, Kp. 98—99°. — *Brommethyl* entsteht gleichfalls bei Einw. von $AlBr_3$ auf CH_3Cl, ebenso *Bromäthyl* aus Chloräthyl u. $AlBr_3$, Kp. 38—39°. — *Äthylenbromid*, $C_2H_4Br_2$, wird durch Eintragen von $AlBr_3$ in Äthylenchlorid dargestellt, Kp. 130—131°. — In analoger Weise wird *Äthylidenbromid*, Kp. 113°, *Acetylenbromid*, Kp_{18}. 120°, und *Pentabromäthan*, F. 51—52°, erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1191—92. [30/4.*] Lab. von HALLER.) HESSE.

Adolf Franke, *Über die Einwirkung von Brom auf polymere Aldehyde.* (1. Mitteilung.) Unter bestimmten Bedingungen gelingt es, polymere (Para-)Aldehyde in Parabromaldehyde überzuführen, ohne dafs dabei Umwandlung in monomere Aldehyde stattfindet. So entsteht aus Paraacetaldehyd bei etwa 0° — die Reaktionstemperatur steigt leicht so hoch, dafs sich monomerer Aldehyd bildet; die Rk. verläuft dann anders — Parabromacetaldehyd, aus Paraisobutyraldehyd Paramonobromisobutyraldehyd (Formel nebenstehend); dieser ist genauer untersucht worden.



Para-α-monobromisobutyraldehyd, $(C_4H_7OBr)_3$. In eine filtrierte, durch Eis-NaCl-Gemisch auf —15° abgekühlte Lsg. von 75 g Paraisobutyraldehyd in der doppelten

Gewichtsmenge trockenen CS_2 werden allmählich 160 g trockenes Brom eingetropft, wobei die Temperatur nicht über —5° steigen darf (bei höherer Temperatur bildet sich meist Monobromisobutyraldehyd); beim Verdunsten des CS_2 mittels Luftpumpe hinterbleibt ein kompakter Krystallkuchen, der mit W., dem einige Tropfen $NaHSO_3$-Lsg. zugesetzt sind, gewaschen wird. Weiſse glänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 129°, leicht sublimierbar, ll. in Ä., Lg., Bzl., Aceton und h. A., wl. in k. A., unl. in sd. W. Wird beim Kochen weder mit SS. oder Alkalien, noch saurer Bichromatlsg. merklich angegriffen; bei andauerndem Erhitzen auf 150° entsteht glatt Monobromisobutyraldehyd. Ersatz der Br-Atome durch Alkylgruppen oder andere einwertige Reste ist bisher nicht gelungen. — Vf. setzt die Unters. über Einw. von Br auf Paraaldehyde fort. (Monatshefte f. Chemie **21**. 205—9. 8/5. [18/1.*] Wien. Lab. des Hofrats LIEBEN.) HELLE.

Adolf Franke, *Über Propanal-(2-methyl-2-brom).* Während im Parabromisobutyraldehyd das Br weder durch W., noch durch metall. Na herausgenommen wird, läſst es sich in dem durch andauerndes Erhitzen daraus entstehenden monomeren Bromisobutyraldehyd (2-Methyl-2-brompropanal; s. vorst. Ref.) leicht ersetzen. Bei längerem Stehen mit W. in der Kälte, schneller beim Kochen, entsteht α-Oxyisobutyraldehyd; sein Oxim bildet sich bei Einw. wss. Hydroxylaminlsg. auf den gebromten Aldehyd.

α-Bromisobutyraldehyd, C_4H_7OBr. B. durch Erhitzen (1 Stde.) von Parabromisobutyraldehyd am Rückfluſskühler auf etwa 160°. Wasserhelle, leicht bewegliche, an feuchter Luft rauchende Fl., die die Schleimhäute der Augen stark angreift; Kp_{760}. 113°, D. 1,555. Wird durch Spuren von S. oder Feuchtigkeit in den trimolekularen Aldehyd umgewandelt; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. und verbindet sich mit $NaHSO_3$. Liefert bei der Oxydation mit Bichromat und H_2SO_4 α-Oxyisobuttersäure, F. 79°. — *α-Oxyisobutyraldehyd.* B. aus α-Bromisobutyraldehyd beim Kochen mit W.; Kp. 135—140°, bildet mit W. ein zwischen 64—74° schmelzendes Hydrat. Ist identisch mit dem von GORBOW und KESSLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. Ref. 328) erhaltenen Oxyaldehyde, wandelt sich aber bei längerem Stehen in der Kälte nicht in den polymeren Aldehyd um. — *α-Oxyisobutyraldoxim.* Entsteht beim Erwärmen des Monobromisobutyraldehyds mit wss. Hydroxylaminlsg.; dicke, wasserhelle, in W. l. Fl., Kp_{19}. 110°. Geht durch Einw. von Acetanhydrid in ein sehr unbeständiges Nitril über, das schon durch Soda in Aceton und HCN zerlegt wird. — Sowohl der α-Oxy- als auch der α-Bromisobutyraldehyd sollen weiter untersucht werden. (Monatshefte f. Chemie **21**. 210—15. 8/5. [18/1.*] Wien. Lab. des Hofrats LIEBEN.) HELLE.

Leo Wessely, *Über einen Aldol aus Isobutyr- und Formaldehyd.* Trägt man in eine Mischung äquimolekularer Mengen Isobutyr- u. Formaldehyd (als Formalinlsg.; geringer Überschuſs) festes K_2CO_3 ein, so findet bei kräftigem Durchschütteln unter Erwärmung lebhafte Rk. statt; der sich anfangs ölig ausscheidende Aldol, *Pentaldol*, $(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO$, erstarrt schlieſslich u. wird mit Ä. extrahiert. Feine geruchlose Nädelchen (aus W. von ca. 60°), F. 89—90°, Kp_{14}. 67—69°, Kp_{747}. 172—173°, wobei teilweise Zers. in die Aldehyde eintritt; l. in der 20-fachen Menge k. W., in der doppelten Menge A., wl. in anderen organischen Lösungsmitteln. Ist bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur dimolekular.

Der Aldol wird durch Al-Amalgam bei Ggw. von W., weniger vorteilhaft durch Eisenspäne und Essigsäure zum *Pentaglykol*, $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$, F. 127°, Kp_{758}. 203 bis 204° reduziert. Bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ entsteht neben etwas Dimethylmalonsäure hauptsächlich die bisher unbekannte β-Oxyvaleriansäure $(CH_3)_2C(CH_2OH)\cdot COOH$, für welche Vf. den Namen *Oxypivalinsäure* vorschlägt; schiefe, wahrscheinlich rhombische Prismen, F. 123°, wl. in Ä. Wird die Oxysäure bei 50—60° mittels

$KMnO_4$-Lsg. (4%) weiter oxydiert, so liefert sie Dimethylmalonsäure, F. 183—184° (Zers.; die Angabe im BEILSTEIN, dafs die S. bei 117° schmelze, trifft nicht zu).

Mit Acetanhydrid allein reagiert der Aldol in der Kälte nicht, auf Zusatz eines Tropfens konz. H_2SO_4 geht er jedoch unter Erwärmung in Lsg.; dabei bildet sich das *Triacetin*, $(CH_3)_2C(CH_2O\cdot CO\cdot CH_3)CH(OCOCH_3)_2$, als farblose, schwach esterartig riechende, bitter u. kratzend schmeckende Fl., Kp_{12}. 136—137°, die schwerer ist als W. und sich beim Kochen damit nur unvollständig umsetzt. — *Oxim* des Aldols, $C_4H_9O\cdot CH:NOH$. Farb- und geruchlose, grofsstrahlige Krystallmasse, F. 29,5°, Kp_{18}. 129°; ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls dimolekular.

Einige Verss., die unternommen wurden, um die durch alkoh. KOH bewirkte Glykolbildung aus Isobutyraldehyd (2 Mol.) und einem anderen Aldehyde (1 Mol.) aufzuklären, haben ergeben, dafs gleiche Mol. beider Aldehyde bei niederer Temperatur auch durch alkoh. KOH zunächst zum Aldol kondensiert werden. Der gebildete Aldol wird dann durch das alkoh. KOH und ein weiteres Mol. Isobutyraldehyd gemäfs der Gleichung:

$$(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO + (CH_3)_2CH\cdot CHO + KOH = (CH_3)_2C(CH_2OH)CH_2OH + (CH_3)_2CH\cdot COOK$$

reduziert; gleichzeitig scheint sich dabei folgende Nebenreaktion abzuspielen:

$$2(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO + KOH = (CH_3)_2C(CH_2OH)_2 + (CH_3)_2C(CH_2OH)COOK.$$

An Stelle des zweiten Moleküls Isobutyraldehyd läfst sich ebenso gut Formaldehyd verwenden, statt der Isobuttersäure tritt dann Ameisensäure auf. — Vf. beabsichtigt, die Methode der Reduktion mittels Formaldehyd und KOH auch bei anderen Aldolen u. gewissen, schwer reduzierbaren Aldehyden zu versuchen. (Monatshefte f. Chemie **21**. 216—34. 8/5. [1/2.*] Wien. Lab. des Hofrats LIEBEN.) HELLE.

Ludwig Knorr, *Über eine bequeme Methode zur Darstellung des Acetonylacetons.* 100 Tle. *Diacetbernsteinsäureester*, $C_2H_5O_2C\cdot CH(COCH_3)\cdot CH(COCH_3)\cdot CO_2C_2H_5$, werden mit 600 Tln. 20%iger Pottaschelsg. 1 Stunde im gut wirkenden Rückflufskühler gekocht; aus der gelben Lsg. scheiden ca. 130 Tle. Pottasche, die Hauptmenge des *Acetonylacetons*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, als Öl ab; der Rest wird ausgeäthert. Ausbeute 76—80% der Theorie. Wasserhelle Fl., die sich allmählich gelb färbt und in der Kältemischung zu Blättchen von F. —9° erstarrt; $Kp_{750}\cdot 191°$; $Kp_{500}\cdot 178°$; $Kp_{150}\cdot 137°$; $D_4^{20}\cdot 0,973$; $n_D^{20}\cdot 1,428$; $\mathfrak{M}_{Na}$ 30,14 (für obige Ketonformel 30,10 berechnet); leicht flüchtig mit A.- und Ä.-Dämpfen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1219. 14/5. [21/4.] Chem. Lab. d. Univ. Jena.) STELZNER.

Thomas Gray, *Synthesen mit Acetonylaceton. I. Acetonylacetondioxalester.* Zur Darst. des Esters giebt man unter guter Kühlung zu 11,5 g Na-Draht unter 500 ccm Ä. 73 g *Oxalester* u. 28,5 g *Acetonylaceton* (vgl. das voranstehende Ref.); die Mischung bleibt zunächst in der Kälte, dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen u. wird schliefslich noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das mit Ä. gewaschene Na-Salz wird in Eiswasser mit verd. Schwefelsäure zerlegt u. der gelbliche Nd. aus A. umkrystallisiert. Atlasglänzende, rhomboëdrische Blättchen aus A.; F. 100—101°; l. in A., Ä., NaOH, K_2CO_3; die gelbe Lsg. in viel W. wird von $FeCl_3$ kirschrot gefärbt. Durch die Überführbarkeit des Esters in die nachstehend beschriebenen Pyrazolderivate wird für denselben die Formel $C_2H_5O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2C_2H_5$ (bezw. Enolisomere) eines *Dekan-2,4,7,9-tetrondisäurediäthylesters* sichergestellt. Durch ½-stündiges Kochen von 1 g Acetonylacetondioxalester mit 6 g Hydrazinhydrat in 100 ccm A. erhält man den *3(5)-Dipyrazyläthan-3(5)-dicarbonsäurediäthylester* (I); rhomboëdrische Platten mit charakteristisch abgestumpften Ecken aus A.; F. 198—199°; unl. Durch Verseifung mit NaOH wurde leicht die

Gewichtsmenge trockenen CS_2 werden allmählich 160 g trockenes Brom eingetropft, wobei die Temperatur nicht über —5° steigen darf (bei höherer Temperatur bildet sich meist Monobromisobutyraldehyd); beim Verdunsten des CS_2 mittels Luftpumpe hinterbleibt ein kompakter Krystallkuchen, der mit W., dem einige Tropfen $NaHSO_3$-Lsg. zugesetzt sind, gewaschen wird. Weiße glänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 129°, leicht sublimierbar, ll. in Ä., Lg., Bzl., Aceton und h. A., wl. in k. A., unl. in sd. W. Wird beim Kochen weder mit SS. oder Alkalien, noch saurer Bichromatlsg. merklich angegriffen; bei andauerndem Erhitzen auf 150° entsteht glatt Monobromisobutyraldehyd. Ersatz der Br-Atome durch Alkylgruppen oder andere einwertige Reste ist bisher nicht gelungen. — Vf. setzt die Unters. über Einw. von Br auf Paraaldehyde fort. (Monatshefte f. Chemie **21**. 205—9. 8/5. [18/1.*] Wien. Lab. des Hofrats LIEBEN.) HELLE.

Adolf Franke, *Über Propanal-(2-methyl-2-brom).* Während im Parabromisobutyraldehyd das Br weder durch W., noch durch metall. Na herausgenommen wird, läßt es sich in dem durch andauerndes Erhitzen daraus entstehenden monomeren Bromisobutyraldehyd (2-Methyl-2-brompropanal; s. vorst. Ref.) leicht ersetzen. Bei längerem Stehen mit W. in der Kälte, schneller beim Kochen, entsteht α-Oxyisobutyraldehyd; sein Oxim bildet sich bei Einw. wss. Hydroxylaminlsg. auf den gebromten Aldehyd.

α-Bromisobutyraldehyd, C_4H_7OBr. B. durch Erhitzen (1 Stde.) von Parabromisobutyraldehyd am Rückflußkühler auf etwa 160°. Wasserhelle, leicht bewegliche, an feuchter Luft rauchende Fl., die die Schleimhäute der Augen stark angreift; Kp_{760}. 113°, D. 1,555. Wird durch Spuren von S. oder Feuchtigkeit in den trimolekularen Aldehyd umgewandelt; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. und verbindet sich mit $NaHSO_3$. Liefert bei der Oxydation mit Bichromat und H_2SO_4 α-Oxyisobuttersäure, F. 79°. — *α-Oxyisobutyraldehyd.* B. aus α-Bromisobutyraldehyd beim Kochen mit W.; Kp. 135—140°, bildet mit W. ein zwischen 64—74° schmelzendes Hydrat. Ist identisch mit dem von GORBOW und KESSLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. Ref. 328) erhaltenen Oxyaldehyde, wandelt sich aber bei längerem Stehen in der Kälte nicht in den polymeren Aldehyd um. — *α-Oxyisobutyraldoxim.* Entsteht beim Erwärmen des Monobromisobutyraldehyds mit wss. Hydroxylaminlsg.; dicke, wasserhelle, in W. l. Fl., Kp_{19}. 110°. Geht durch Einw. von Acetanhydrid in ein sehr unbeständiges Nitril über, das schon durch Soda in Aceton und HCN zerlegt wird. — Sowohl der α-Oxy- als auch der α-Bromisobutyraldehyd sollen weiter untersucht werden. (Monatshefte f. Chemie **21**. 210—15. 8/5. [18/1.*] Wien. Lab. des Hofrats LIEBEN.) HELLE.

Leo Wessely, *Über einen Aldol aus Isobutyr- und Formaldehyd.* Trägt man in eine Mischung äquimolekularer Mengen Isobutyr- u. Formaldehyd (als Formalinlsg.; geringer Überschuß) festes K_2CO_3 ein, so findet bei kräftigem Durchschütteln unter Erwärmung lebhafte Rk. statt; der sich anfangs ölig ausscheidende Aldol, *Pentaldol*, $(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO$, erstarrt schließlich u. wird mit Ä. extrahiert. Feine geruchlose Nädelchen (aus W. von ca. 60°), F. 89—90°, Kp_{14}. 67—69°, Kp_{747}. 172—173°, wobei teilweise Zers. in die Aldehyde eintritt; l. in der 20-fachen Menge k. W., in der doppelten Menge A., wl. in anderen organischen Lösungsmitteln. Ist bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur dimolekular.

Der Aldol wird durch Al-Amalgam bei Ggw. von W., weniger vorteilhaft durch Eisenspäne und Essigsäure zum *Pentaglykol*, $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$, F. 127°, Kp_{755}. 203 bis 204° reduziert. Bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ entsteht neben etwas Dimethylmalonsäure hauptsächlich die bisher unbekannte β-Oxyvaleriansäure $(CH_3)_2C(CH_2OH)$-COOH, für welche Vf. den Namen *Oxypivalinsäure* vorschlägt; schiefe, wahrscheinlich rhombische Prismen, F. 123°, wl. in Ä. Wird die Oxysäure bei 50—60° mittels

nO_4-Lsg. (4%) weiter oxydiert, so liefert sie Dimethylmalonsäure, F. 183—184° s.; die Angabe im BEILSTEIN, dafs die S. bei 117° schmelze, trifft nicht zu). Mit Acetanhydrid allein reagiert der Aldol in der Kälte nicht, auf Zusatz eines ›fens konz. H_2SO_4 geht er jedoch unter Erwärmung in Lsg.; dabei bildet sich *Triacetin*, $(CH_3)_2C(CH_2O \cdot CO \cdot CH_3)CH(OCOCH_3)_2$, als farblose, schwach esterartig ıende, bitter u. kratzend schmeckende Fl., Kp_{12}. 136—137°, die schwerer ist als und sich beim Kochen damit nur unvollständig umsetzt. — *Oxim* des Aldols, ${}_{9}O \cdot CH:NOH$. Farb- und geruchlose, grofsstrahlige Krystallmasse, F. 29,5°, . 129°; ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls dimolekular.

Einige Verss., die unternommen wurden, um die durch alkoh. KOH bewirkte ıolbildung aus Isobutyraldehyd (2 Mol.) und einem anderen Aldehyde (1 Mol.) ıklären, haben ergeben, dafs gleiche Mol. beider Aldehyde bei niederer Temperatur ı durch alkoh. KOH zunächst zum Aldol kondensiert werden. Der gebildete ›l wird dann durch das alkoh. KOH und ein weiteres Mol. Isobutyraldehyd ge- ı der Gleichung:

$$(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO + (CH_3)_2CH \cdot CHO + KOH =$$
$$(CH_3)_2C(CH_2OH)CH_2OH + (CH_3)_2CH \cdot COOK$$

ıziert; gleichzeitig scheint sich dabei folgende Nebenreaktion abzuspielen:

$$H_3)_2C(CH_2OH)CHO + KOH = (CH_3)_2C(CH_2OH)_2 + (CH_3)_2C(CH_2OH)COOK.$$

An Stelle des zweiten Moleküls Isobutyraldehyd läfst sich ebenso gut Formıehyd verwenden, statt der Isobuttersäure tritt dann Ameisensäure auf. — Vf. beısichtigt, die Methode der Reduktion mittels Formaldehyd und KOH auch bei ıderen Aldolen u. gewissen, schwer reduzierbaren Aldehyden zu versuchen. (Monatsıefte f. Chemie **21**. 216—34. 8/5. [1/2.*] Wien. Lab. des Hofrats LIEBEN.) HELLE.

Ludwig Knorr, *Über eine bequeme Methode zur Darstellung des Acetonylacetons.* ›00 Tle. *Diacetbernsteinsäureester*, $C_2H_5O_2C \cdot CH(COCH_3) \cdot CH(COCH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, werıen mit 600 Tln. 20%iger Pottaschelsg. 1 Stunde im gut wirkenden Rückflufskühler gekocht; aus der gelben Lsg. scheiden ca. 130 Tle. Pottasche, die Hauptmenge des *Acetonylacetons*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, als Öl ab; der Rest wird ausgeäthert. usbeute 76—80% der Theorie. Wasserhelle Fl., die sich allmählich gelb färbt und der Kältemischung zu Blättchen von F. —9° erstarrt; $Kp_{750} \cdot 191°$; $Kp_{500} \cdot 178°$; $p_{134} \cdot 137°$; $D_4^{20} \cdot 0,973$; $n_D^{20} \cdot 1,428$; $\mathfrak{M}_{Na}$ 30,14 (für obige Ketonformel 30,10 berechnet); cht flüchtig mit A.- und Ä.-Dämpfen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1219. 14/5. /4.] Chem. Lab. d. Univ. Jena.) STELZNER.

Thomas Gray, *Synthesen mit Acetonylaceton. I. Acetonylacetondioxalester.* Zur rst. des Esters giebt man unter guter Kühlung zu 11,5 g Na-Draht unter 500 ccm 73 g *Oxalester* u. 28,5 g *Acetonylaceton* (vgl. das voranstehende Ref.); die Mischung ıbt zunächst in der Kälte, dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen u. wird liefslich noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das mit Ä. gewaschene Salz wird in Eiswasser mit verd. Schwefelsäure zerlegt u. der gelbliche Nd. aus umkrystallisiert. Atlasglänzende, rhomboëdrische Blättchen aus A.; F. 100—101°; A., Ä., NaOH, K_2CO_3; die gelbe Lsg. in viel W. wird von $FeCl_3$ kirschrot rbt. Durch die Überführbarkeit des Esters in die nachstehend beschriebenen azolderivate wird für denselben die Formel $C_2H_5O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot$ ${}_{2} \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$ (bezw. Enolisomere) eines *Dekan-2,4,7,9-tetrondisäurediäthylesters* ergestellt. Durch ½-ständiges Kochen von 1 g Acetonylacetondioxalester mit 6 g drazinhydrat in 100 ccm A. erhält man den *3(5)-Dipyrazyläthan-3(5)-dicarbon-säurediäthylester* (I); rhomboëdrische Platten mit charakteristisch abgestumpften ken aus A.; F. 198—199°; unl. Durch Verseifung mit NaOH wurde leicht die

Gewichtsmenge trockenen CS_2 werden allmählich 160 g trockenes Brom eingetropft, wobei die Temperatur nicht über —5° steigen darf (bei höherer Temperatur bildet sich meist Monobromisobutyraldehyd); beim Verdunsten des CS_2 mittels Luftpumpe hinterbleibt ein kompakter Krystallkuchen, der mit W., dem einige Tropfen $NaHSO_3$-Lsg. zugesetzt sind, gewaschen wird. Weiſse glänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 129°, leicht sublimierbar, ll. in Ä., Lg., Bzl., Aceton und h. A., wl. in k. A., unl. in sd. W. Wird beim Kochen weder mit SS. oder Alkalien, noch saurer Bichromatlsg. merklich angegriffen; bei andauerndem Erhitzen auf 150° entsteht glatt Monobromisobutyraldehyd. Ersatz der Br-Atome durch Alkylgruppen oder andere einwertige Reste ist bisher nicht gelungen. — Vf. setzt die Unters. über Einw. von Br auf Paraaldehyde fort. (Monatshefte f. Chemie **21**. 205—9. 8/5. [18/1.*] Wien. Lab. des Hofrats Lieben.) Hellr.

Adolf Franke, *Über Propanal-(2-methyl-2-brom).* Während im Parabromisobutyraldehyd das Br weder durch W., noch durch metall. Na herausgenommen wird, läſst es sich in dem durch andauerndes Erhitzen daraus entstehenden monomeren Bromisobutyraldehyd (2-Methyl-2-brompropanal; s. vorst. Ref.) leicht ersetzen. Bei längerem Stehen mit W. in der Kälte, schneller beim Kochen, entsteht α-Oxyisobutyraldehyd; sein Oxim bildet sich bei Einw. wss. Hydroxylaminlsg. auf den gebromten Aldehyd.

α-Bromisobutyraldehyd, C_4H_7OBr. B. durch Erhitzen (1 Stde.) von Parabromisobutyraldehyd am Rückfluſskühler auf etwa 160°. Wasserhelle, leicht bewegliche, an feuchter Luft rauchende Fl., die die Schleimhäute der Augen stark angreift; Kp_{750}. 113°, D. 1,555. Wird durch Spuren von S. oder Feuchtigkeit in den trimolekularen Aldehyd umgewandelt; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. und verbindet sich mit $NaHSO_3$. Liefert bei der Oxydation mit Bichromat und H_2SO_4 α-Oxyisobuttersäure, F. 79°. — *α-Oxyisobutyraldehyd.* B. aus α-Bromisobutyraldehyd beim Kochen mit W.; Kp. 135—140°, bildet mit W. ein zwischen 64—74° schmelzendes Hydrat. Ist identisch mit dem von Gorbow und Kessler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. Ref. 328) erhaltenen Oxyaldehyde, wandelt sich aber bei längerem Stehen in der Kälte nicht in den polymeren Aldehyd um. — *α-Oxyisobutyraldoxim.* Entsteht beim Erwärmen des Monobromisobutyraldehyds mit wss. Hydroxylaminlsg.; dicke, wasserhelle, in W. l. Fl., Kp_{19}. 110°. Geht durch Einw. von Acetanhydrid in ein sehr unbeständiges Nitril über, das schon durch Soda in Aceton und HCN zerlegt wird. — Sowohl der α-Oxy- als auch der α-Bromisobutyraldehyd sollen weiter untersucht werden. (Monatshefte f. Chemie **21**. 210—15. 8/5. [18/1.*] Wien. Lab. des Hofrats Lieben.) Hellr.

Leo Wessely, *Über einen Aldol aus Isobutyr- und Formaldehyd.* Trägt man in eine Mischung äquimolekularer Mengen Isobutyr- u. Formaldehyd (als Formalinlsg.; geringer Überschuſs) festes K_2CO_3 ein, so findet bei kräftigem Durchschütteln unter Erwärmung lebhafte Rk. statt; der sich anfangs ölig ausscheidende Aldol, *Pentaldol*, $(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO$, erstarrt schlieſslich u. wird mit Ä. extrahiert. Feine geruchlose Nädelchen (aus W. von ca. 60°), F. 89—90°, Kp_{14}. 67—69°, Kp_{747}. 172—173°, wobei teilweise Zers. in die Aldehyde eintritt; l. in der 20-fachen Menge k. W., in der doppelten Menge A., wl. in anderen organischen Lösungsmitteln. Ist bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur dimolekular.

Der Aldol wird durch Al-Amalgam bei Ggw. von W., weniger vorteilhaft durch Eisenspäne und Essigsäure zum *Pentaglykol*, $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$, F. 127°, Kp_{756}. 203 bis 204° reduziert. Bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ entsteht neben etwas Dimethylmalonsäure hauptsächlich die bisher unbekannte β-Oxyvaleriansäure $(CH_3)_2C(CH_2OH)\cdot COOH$, für welche Vf. den Namen *Oxypivalinsäure* vorschlägt; schiefe, wahrscheinlich rhombische Prismen, F. 123°, wl. in Ä. Wird die Oxysäure bei 50—60° mittels

$KMnO_4$-Lsg. (4%) weiter oxydiert, so liefert sie Dimethylmalonsäure, F. 183—184° (Zers.; die Angabe im BEILSTEIN, dafs die S. bei 117° schmelze, trifft nicht zu).

Mit Acetanhydrid allein reagiert der Aldol in der Kälte nicht, auf Zusatz eines Tropfens konz. H_2SO_4 geht er jedoch unter Erwärmung in Lsg.; dabei bildet sich das *Triacetin*, $(CH_3)_2C(CH_2O \cdot CO \cdot CH_3)CH(OCOCH_3)_2$, als farblose, schwach esterartig riechende, bitter u. kratzend schmeckende Fl., Kp_{12}. 136—137°, die schwerer ist als W. und sich beim Kochen damit nur unvollständig umsetzt. — *Oxim* des Aldols, $C_4H_9O \cdot CH:NOH$. Farb- und geruchlose, grofsstrahlige Krystallmasse, F. 29,5°, Kp_{18}. 129°; ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls dimolekular.

Einige Verss., die unternommen wurden, um die durch alkoh. KOH bewirkte Glykolbildung aus Isobutyraldehyd (2 Mol.) und einem anderen Aldehyde (1 Mol.) aufzuklären, haben ergeben, dafs gleiche Mol. beider Aldehyde bei niederer Temperatur auch durch alkoh. KOH zunächst zum Aldol kondensiert werden. Der gebildete Aldol wird dann durch das alkoh. KOH und ein weiteres Mol. Isobutyraldehyd gemäfs der Gleichung:

$$(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO + (CH_3)_2CH \cdot CHO + KOH = (CH_3)_2C(CH_2OH)CH_2OH + (CH_3)_2CH \cdot COOK$$

reduziert; gleichzeitig scheint sich dabei folgende Nebenreaktion abzuspielen:

$$2(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO + KOH = (CH_3)_2C(CH_2OH)_2 + (CH_3)_2C(CH_2OH)COOK.$$

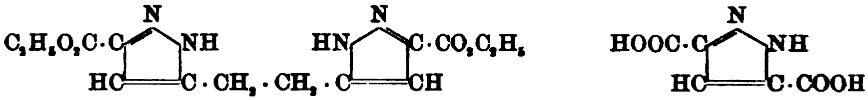
An Stelle des zweiten Moleküls Isobutyraldehyd läfst sich ebenso gut Formaldehyd verwenden, statt der Isobuttersäure tritt dann Ameisensäure auf. — Vf. beabsichtigt, die Methode der Reduktion mittels Formaldehyd und KOH auch bei anderen Aldolen u. gewissen, schwer reduzierbaren Aldehyden zu versuchen. (Monatshefte f. Chemie **21**. 216—34. 8/5. [1/2.*] Wien. Lab. des Hofrats LIEBEN.) HELLE.

Ludwig Knorr, *Über eine bequeme Methode zur Darstellung des Acetonylacetons.* 100 Tle. *Diacetbernsteinsäureester*, $C_2H_5O_2C \cdot CH(COCH_3) \cdot CH(COCH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, werden mit 600 Tln. 20%iger Pottaschelsg. 1 Stunde im gut wirkenden Rückflufskühler gekocht; aus der gelben Lsg. scheiden ca. 130 Tle. Pottasche, die Hauptmenge des *Acetonylacetons*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, als Öl ab; der Rest wird ausgeäthert. Ausbeute 76—80% der Theorie. Wasserhelle Fl., die sich allmählich gelb färbt und in der Kältemischung zu Blättchen von F. —9° erstarrt; $Kp_{750} \cdot 191°$; $Kp_{500} \cdot 178°$; $Kp_{150} \cdot 137°$; $D_4^{20} \cdot 0,973$; $n_D^{20} \cdot 1,428$; $\mathfrak{M}_{Na}$ 30,14 (für obige Ketonformel 30,10 berechnet); leicht flüchtig mit A.- und Ä.-Dämpfen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1219. 14/5. [21/4.] Chem. Lab. d. Univ. Jena.) STELZNER.

Thomas Gray, *Synthesen mit Acetonylaceton. I. Acetonylacetondioxalester.* Zur Darst. des Esters giebt man unter guter Kühlung zu 11,5 g Na-Draht unter 500 ccm Ä. 73 g *Oxalester* u. 28,5 g *Acetonylaceton* (vgl. das voranstehende Ref.); die Mischung bleibt zunächst in der Kälte, dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen u. wird schliefslich noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das mit Ä. gewaschene Na-Salz wird in Eiswasser mit verd. Schwefelsäure zerlegt u. der gelbliche Nd. aus A. umkrystallisiert. Atlasglänzende, rhomboëdrische Blättchen aus A.; F. 100—101°; l. in A., Ä., NaOH, K_2CO_3; die gelbe Lsg. in viel W. wird von $FeCl_3$ kirschrot gefärbt. Durch die Überführbarkeit des Esters in die nachstehend beschriebenen Pyrazolderivate wird für denselben die Formel $C_2H_5O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$ (bezw. Enolisomere) eines *Dekan-2,4,7,9-tetrondisäurediäthylesters* sichergestellt. Durch ½-stündiges Kochen von 1 g Acetonylacetondioxalester mit 6 g Hydrazinhydrat in 100 ccm A. erhält man den *3(5)-Dipyrazyläthan-3(5)-dicarbonsäurediäthylester* (I); rhomboëdrische Platten mit charakteristisch abgestumpften Ecken aus A.; F. 198—199°; unl. Durch Verseifung mit NaOH wurde leicht die

freie S. $C_{10}H_{10}O_4$, gewonnen; swl. Krystalle von 30%iger Salzsäure; F. 309—310° unter CO_2-Entwicklung und Übergang in *3(5)-Dipyrazyläthan*, $C_8H_{10}N_4$. Spindelförmige Krystalle aus verd. A.; büschelförmig angeordnete Prismen aus W.; F. 150 bis 151°; ll. in h. W., A., Eg.; wl. in Bzl., Ä.; fast unl. in Lg. Als 3,37 g der Dicarbonsäure mit 140 ccm $^1/_{10}$-norm. KOH gekocht und 8,52 g gepulvertes $KMnO_4$ allmählich eingetragen wurden, entstand die *Pyrazol-3,5-Dicarbonsäure* (II) vom Zer-

I. II.



setzungspunkt 289° (Knorr, Macdonald, Liebig's Ann. **279**. 218; C. **94**. II. 425), welche durch ihr wl. K-Salz u. die B. von Pyrazol bei der Dest. gekennzeichnet ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 1220—32. 14/5. [21/4]. Chem. Lab. d. Univ. Jena.)

Stelzner.

F. March, *Einwirkung der Monochloressigester auf Natriumacetylaceton.* Bei achtstündigem Erhitzen von 1 Mol. Natriumacetylaceton mit 1 Mol. Monochloressigester auf 150° (Rückflußkühler) entsteht der *β-β-Diacetylpropionsäureäthylester*, $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, gelbe Fl., Kp_{24}. 146—147°, unl. in W., mischbar mit A. und Ä., giebt in alkoh. Lsg. mit Cu-Acetat einen grauen Nd. — In analoger Weise wird der *β-β-Diacetylpropionsäuremethylester*, $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2CH_3$, fast farblose Flüssigkeit, Kp_{24}. 130—132°, unl. in W., mischbar mit A. und Ä., erhalten. Der Diacetylpropionsäureäthylester verbindet sich mit Phenylhydrazin; das Hydrazon wandelt sich aber sofort in *Phenyldimethylpyrazolessigsäureäthylester*,

$$N\left\langle\begin{matrix} N = C\cdot CH_3 \\ C(CH_3):\overset{|}{C}\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}\right.$$

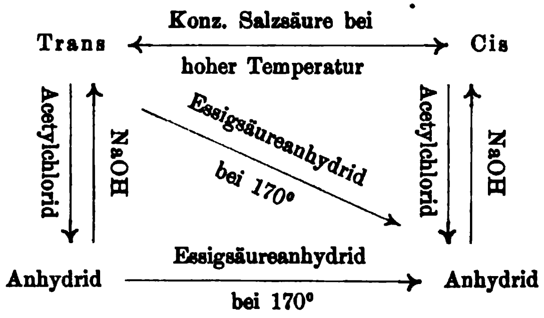
farblose Krystalle, F. 88°, l. in A. und Ä., unl. in W., um. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1192—94. [23/4.*] Sorbonne. Lab. von Haller.)

Hesse.

L. Claisen und **E. Haase**, *Über die Acetylierung des Acetessigesters.* Wie Claisen (Liebig's Ann. **291**. 106; **297**. 2 Anm.; C. **96**. I. 1192; **97**. II. 833) gezeigt hat, lassen sich Verbb. mit dem Atomkomplex $\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot$ durch Säurechlorid in Ggw. von Pyridin oder anderen tertiären Basen acylieren, und zwar entstehen hier immer *O*-Acylderivate, während die Einw. von Säurechloriden auf die Na-Salze der Ketoverbb. vorwiegend zu *C*-Acylderivaten zu führen pflegt. — Vermischt man Acetessigester (1 Mol.) mit 2 Mol. wasserfreiem Pyridin („aus dem Zinksalz") und tropft unter Kühlung $1^1/_2$ Mol. Acetylchlorid ein, so erstarrt die Mischung bald zu einem dicken Brei von salzsaurem Pyridin; nach 1—2 Tagen vermischt man mit Ä., filtriert, schüttelt den Ä. zur Entfernung von Acetessigester unter Eiskühlung mit verd. NaOH, dann mit W., hierauf zur Zerstörung der bräunlichen Färbung mit verd. Schwefelsäure und schließlich nochmals mit W. durch. Der bereits bekannte *O-Acetylacetessigester*, $CH_3\cdot C(O\cdot COCH_3):CH\cdot COOC_2H_5$, wird nach dem Trocknen des Ä. mit $CaCl_2$ und Abdampfen des Solvens als Öl erhalten; $Kp_{10}\cdot$104—105°; $Kp_{17}\cdot$112—113°; $Kp_{760}\cdot$214—216° unter teilweiser Zers. — Die B. des Esters ist wahrscheinlich so zu deuten, daß — analog wie sich Benzoylbromid und Benzaldehyd zu dem Körper $C_6H_5\cdot CHBr\cdot O\cdot COC_6H_5$ vereinigen — das Acetylchlorid vom Acetessigester primär zu der Verb. $CH_3\cdot CCl(O\cdot COCH_3)\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, addiert wird, welcher späterhin das Pyridin 1 Mol. HCl entzieht. — Behandelt man den aus Natracetessigester und Acetylchlorid darstellbaren *C-Acetylacetessigester (Diacetessigester)*, $(CH_3CO)_2CH\cdot CO_2C_2H_5$, in ähnlicher Weise mit Acetylchlorid und Pyridin, so liefert er — in der Enolform, $CH_3\cdot C(OH):C(COCH_3)\cdot CO_2C_2H_5$, rea-

gierend — das *O-Acetat*, $CH_3 \cdot C(O \cdot COCH_3) : C(COCH_3) \cdot CO_2C_2H_5$; gelbliches Öl; Kp_{10}. 142—144°; Kp_{15}. 148—150°; zerfällt, wie alle gemischten Säureanhydride, beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$, infolge langsamer Verseifung, bräunlich rot gefärbt und von W. und Alkalien fast ebenso leicht wie Essigsäureanhydrid zers.; entsteht in untergeordneter Menge auch aus Natracetessigester und Acetylchlorid. — Den *Triacetylessigester*, $(CH_3CO)_3C \cdot CO_2C_2H_5$, glaubte Nef bei der letzterwähnten Rk. ebenfalls erhalten zu haben, späterhin erkannte er jedoch sein Prod. als O-Acetylacetessigester; die Vff. glauben, daſs das Triacetylderivat vielleicht überhaupt nicht beständig ist, sich aber keinesfalls durch Acetylierung des Acetessigesters oder Diacetessigesters wird erhalten lassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1242—46. 14/5. [18/4.] Chem. Lab. d. Univ. Kiel.) Stelzner.

William A. Bone und **Charles H. G. Sprankling**, *Untersuchungen über die alkylsubstituierten Bernsteinsäuren. II. Teil. Die sym-Dipropyl-, sym-Diisopropyl- und α-α₁-Propylisopropylbernsteinsäuren.* (Kurzes Ref. s. S. 846.) Die sechs SS. wurden nach folgendem allgemeinen Gang erhalten: Propylcyanbernsteinsäureester und Isopropylcyanbernsteinsäureester wurden durch Einw. von Natriumcyanessigsäureester auf α-Bromvaleriansäureester oder α-Bromisovaleriansäureester dargestellt. Die entstehenden Öle wurden in gewöhnlicher Weise propyliert, bezw. isopropyliert. Diese Prodd. wurden zur Eliminierung der Cyangruppe in zwei Abteilungen, nämlich erst mit alkoh. Kalilauge und dann mit 50%iger Schwefelsäure, verseift u. die entstandenen k. SS. mit Wasserdampf destilliert. In allen drei Fällen ging ein flüchtiges Anhydrid über (Cis-Modifikation), während eine unflüchtige S. zurückblieb (Trans-Modifikation). Die gegenseitige Überführbarkeit der Modifikationen wird durch folgendes Schema dargestellt:



Es werden folgende Verbb. beschrieben: Die FF. und Dissociationskonstanten (K) finden sich im kurzen Referat. Die Einw. des Natriumcyanessigsäureesters auf den Bromvalerian- und Bromisovaleriansäureester ging in analoger Weise vor sich, wie für andere Fälle im I. Teil (J. Chem. Soc. London **75**. 854; C. **99**. I. 593 und II. 610) beschrieben worden ist. *β-Propylcyanbernsteinsäureäthylester*, $C_{12}H_{19}O_4N$. Kp_{19-21}. 171°, D^0_4. 1,0638, μ_{Na} 1,4395. *β-Isopropylcyanbernsteinsäureäthylester*, $C_{12}H_{19}O_4N$. Kp_{19-21}. 165—167°, D^0_4. 1,0620, μ_{Na} 1,4413. (Hierbei wird erwähnt, daſs die noch nicht beschriebenen *Anilidopropylbernsteinsäure* und *Anilidoisopropylbernsteinsäure* die FF. 148°, bezw. 139° haben.) Erhitzt man die Natriumverbb. dieser beiden Ester in alkoh. Lsg. mit Alkyljodid auf dem Wasserbad 36—48 Stdn., so erhält man je nach den angewandten Verbb.: *α-β-Dipropylcyanbernsteinsäureäthylester*, $C_{15}H_{25}O_4N$. Kp_{19-21}. 176—178°, D^0_4. 1,0247, μ_{Na} 1,4440. *α-β-Diisopropylcyanbernsteinsäureäthylester*, $C_{15}H_{25}O_4N$. Kp_{19-21}. 173—175°, D^0_4. 1,0575, μ_{Na} 1,4492, u. *α-Propyl-β-isopropylcyanbernsteinsäureäthylester*, $C_{15}H_{25}O_4N$. Kp_{19-21},

175—177°, D^0_4. 1,0325, μ_{Na} 1,4452. Diese liefern, wie oben beschrieben, folgende SS., bezw. deren Anhydride. Alle SS. sind wl. in W., ll. in A., die Cis-SS. ll., die Trans-SS. swl. in w. Bzl. Die Salze der Schwermetalle und alkal. Erden sind wl. Jede S. liefert mit Acetylchlorid ein Anhydrid und dieses mit Anilin eine Anilidosäure: *Trans-s-diisopropylbernsteinsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$. Silbersalz, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. — Calciumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ca \cdot H_2O$. *Anhydrid*, $C_{10}H_{16}O_3$. Farblose Fl., Kp_{752}. 263—265°. Wird durch langes Kochen mit W. nicht verändert, löst sich aber momentan in Natronlauge zum Natriumsalz der Säure. *Anilido-trans-s-diisopropylbernsteinsäure*, $C_{16}H_{23}O_3N$. Aus Bzl. umkrystallisiert. *Cis-s-diisopropylbernsteinsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$. Aus Bzl. umkrystallisiert. Silbersalz, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. — Calciumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ca \cdot 4H_2O$. *Anhydrid*, $C_{10}H_{16}O_3$. Kp_{752}. 250—260°. *Anilido-cis-s-diisopropylbernsteinsäure*, $C_{16}H_{23}O_3N$. Aus Bzl. umkrystallisiert. *Trans-s-dipropylbernsteinsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$. Aus einem Gemisch von Bzl. und PAe. umkrystallisiert. Silbersalz, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. — Calciumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ca \cdot 2H_2O$. *Anhydrid*, $C_{10}H_{16}O_3$. Farbl. Fl., Kp_{763}. 269—274°. *Anilido-trans-s-dipropylbernsteinsäure*, $C_{16}H_{23}O_3N$. Aus Bzl. umkrystallisiert. *Cis-s-dipropylbernsteinsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$. Aus Bzl. umkrystallisiert. Silbersalz, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. — Calciumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ca \cdot H_2O$. *Anhydrid*, $C_{10}H_{16}O_3$. Farbl. Fl., Kp_{763}. 266—270°. *Anilido-cis-s-dipropylbernsteinsäure*, $C_{16}H_{23}O_3N$. Aus Bzl. umkrystallisiert. *Trans-α-α₁-propylisopropylbernsteinsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$. Krystallinisches Pulver aus Bzl.-PAe. Silbersalz, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. — Calciumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ca$. Wasserfrei. *Anhydrid*, $C_{10}H_{16}O_3$. Farblose Fl. vom Kp_{742}. 265—272°. *Anilido-trans-α-α₁-propylisopropylbernsteinsäure*, $C_{16}H_{23}O_3N$. Krystalle aus verd. A. *Cis-s-Propylisopropylbernsteinsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$. Kleine Platten aus Chlf.-PAe. Silbersalz, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. — Calciumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ca \cdot 2H_2O$. *Anhydrid*, $C_{10}H_{16}O_3$. Farblose Fl., Kp_{742}. 265—275°. *Anilido-cis-s-propylisopropylbernsteinsäure* konnte nicht fest erhalten werden.

Zum Schlufs werden noch für folgende SS. die Dissociationskonstanten mitgeteilt: *Trans-α-α₁-methylisopropylbernsteinsäure* (F. 174—175°), $K = 0,0158$. *Cis-α-α₁-methylisopropylbernsteinsäure* (F. 125—126°), $K = 0,066$. *Trans-α-α₁-propylisopropylbernsteinsäure*, $K = 0,0147$. *Cis-α-α₁-propylisopropylbernsteinsäure*, $K = 0,0295$. *Trans-s-diisopropylbernsteinsäuremonomethylester*, $K = 0,0063$. *Cis-s-diisopropylbernsteinsäuremonomethylester*, $K = 0,0115$. (J. Chem. Soc. London **77**. 654 bis 673. Mai. Manchester. The Owens College.) Posner.

Julian Levett Baker und **Thomas Henry Pope**, *Mannogalaktan und Lävulomannan, zwei neue Polysaccharide.* (J. Chem. Soc. London **77**. 696—97. — C. **1900**. I. 847.) Posner.

Robert H. Smith und **B. Tollens**, *Über Verbindungen der Fruktose (Lävulose) mit den Haloidsalzen der Erdalkalimetalle, sowie über die Oxydation der Fruktose.* Doppelverbb. der *d-Fruktose (Lävulose)* mit $PbCl_2$, Pb- und Bi-Nitrat hat Winter (Liebig's Ann. **244**. 323; C. **88**. 661) bereits beschrieben; durch Mischen der Komponenten in wss. Lsg. bildeten sich, zum Teil unter Selbsterwärmung der Fl., noch die folgenden Verbb., die beim starken Eindampfen ihrer Lsgg. gut krystallisieren, aber beim Lösen in W. wieder zerfallen. Die Fruktose scheint in ihnen die Rolle des Krystallwassers der anorgan. Salze zu spielen; die Verb. $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot CaCl_2 + 2H_2O$ würde z. B. das Salz $CaCl_2 + 6H_2O$ darstellen, in welchem $4H_2O$ durch $2C_6H_{12}O_6$ ersetzt wären. — Die wss. Lsgg. der Doppelverbb. zeigen das Drehungsvermögen, welches der in ihnen enthaltenen Fruktose für sich zukommen würde; auch die Eig. der Multirotation der Fruktoselsgg. findet sich in ihnen wieder, und zwar erscheint hier die Multirotation erheblich gröfser, als die bei der Fruktose selbst bisher beobachtete. Dies mag daher rühren, dafs im ersten Augenblick noch unzerss. Doppelverbb. von höherem Drehungsvermögen in der Lsg. anzunehmen sind, wahrscheinlicher

ist es jedoch, dafs die ursprünglich jedenfalls ziemlich grofse Multirotation der Fruktose bei den Doppelverbb. langsamer in die konstante Drehung übergeht, als bei der Fruktose selbst. — Analysiert wurden die folgenden Doppelverbb.: $C_6H_{12}O_6 \cdot CaBr_2 + 4H_2O$. Bildete sich auch bei dem Vers., Fruktose mit Brom in Ggw. von kohlensaurem Kalk zu oxydieren; sll. in W., doch nicht hygroskopisch; l. in A., unl. in Ä.; $[\alpha]_D$ (anfangs): = —40,25°, (konstant): = —36,54°. — $(C_6H_{12}O_6)_2CaCl_2 + 2H_2O$. $[\alpha]_D$ = —67,3°, bezw. —64,5°. — $(C_6H_{12}O_6)_2CaJ_2 + 2H_2O$. An der Luft zerfliefsliche Krystallmasse; $[\alpha]_D$ (konstant): = —47,4°. — $(C_6H_{12}O_6)_2SrCl_2 + 3H_2O$. $[\alpha]_D$ (konstant): = —57,6°. — $(C_6H_{12}O_6)_2SBr_2 + 3H_2O$. Durchsichtige, tafelförmige, an der Luft beständige Krystalle; $[\alpha]_D$ (konstant): = —49,9°. — $(C_6H_{12}O_6)_3(SrJ_2)_2 + 4H_2O$. — $(C_6H_{12}O_6)_2BaJ_2 + 2H_2O$. Zerfliefsliche Krystalle. — Mit $BaCl_2$, NaCl, KBr, NaBr, LiCl, $ZnCl_2$ u. $CaCl_2$ waren Doppelverbb. nicht zu erhalten; von $FeCl_3$ wurden Fruktoselsgg. allmählich unter B. brauner Substanzen zers.

Da bei der Oxydation von Fruktose mit Brom in Ggw. von $CaCO_3$, aufser der $CaBr_2$-Doppelverb., keine fafsbaren Prodd. erhalten wurden, erwärmten die Vff. nach dem Kiliani'schen Verf. (Liebig's Ann. **205**. 163) 30 g Fruktose mit 120 g Salpetersäure der D. 1,2 10 Stdn. auf 60°; sie erhielten hierbei, neben viel *Oxalsäure* und braunen amorphen Körpern, die bei der gleichen Rk. schon von Kiliani (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2530 Anm.) beobachtete *Mesoweinsäure*, $C_4H_6O_6$, und etwas *Glykolsäure*, $HO \cdot CH_2 \cdot COOH$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1277—85. 14/5. [17/4.] Agrikulturchem. Lab. d. Univ. Göttingen.) Stelzner.

Robert H. Smith und **B. Tollens**, *Untersuchungen über die Polarisation und die Reduktionskraft der Sorbose.* Die B. der *Sorbose*, $C_6H_{12}O_6$, aus dem Vogelbeerensaft wird durch die Ggw. oxydierender Fermente wesentlich beschleunigt (vergl. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 627; C. **96**. I. 1201); als die Vff. dem Saft etwas Substanz aus der Kahmdecke von Fässern mit säuernden Gurken zufügten, machte die Sorbosebildung — wahrscheinlich Dank der Thätigkeit des Bacterium xylinum Brown — rasche Fortschritte, und beim Eindampfen der Fl. ergaben sich krystallisierende Sirupe, aus welchen durch wiederholte Krystallisation aus Wasser reine Sorbose zu gewinnen war. — Wie eine Kontrolle der Versuche von Tollens und Wehmer (Liebig's Ann. **243**. 320) bestätigte, bildet sich beim Kochen der Sorbose mit Salzsäure, neben Huminsubstanzen, *Lävulinsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. — Wie die Fruktose, zeigt auch die Sorbose eine charakteristische rote Rk. mit Resorcin u. Salzsäure; Doppelverbb. mit Kalk und Haloidsalzen der alkalischen Erden, welche mit der Fruktose so leicht darstellbar sind (vergl. das voranstehende Ref.), geht die Sorbose nicht ein. — Über die *Polarisation* der Sorbose enthält die Abhandlung zahlreiche Beobachtungen; hier sei nur angeführt, dafs die spez. Drehung mit dem Steigen der Temperatur abnimmt und mit dem Steigen der Konzentration zunimmt. — Die Sorbose ist nach der Allihn'schen Methode mittels Fehling'scher Lsg. gewichtsanalytisch zu bestimmen; aus den hierauf bezüglichen Tabellen des Originals ist zu ersehen, dafs die Sorbose eine erheblich geringere Reduktionskraft besitzt als die Glukose; beim Erhitzen mit Fehling'scher Lsg. nimmt 1 Mol. Sorbose nur ca. 2 Atome Sauerstoff auf, die Glukose dagegen etwa $2^1/_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1285—93. 14/5. [17/4.] Agrikulturchem. Lab. d. Univ. Göttingen.) Stelzner.

Ernst Bendix und **Julius Wohlgemuth**, *Über Reindarstellung des Glykogens.* Vff. haben beobachtet, dafs das nach Pflüger-Külz dargestellte Glykogen die Phloroglucin-, bezw. Orcinreaktion auf Pentosen giebt. Diese Rk. tritt nicht mehr ein, wenn das Glykogen häufig in Wasser gelöst und mit A. gefällt ist. Nach Invertierung des Glykogens durch Salzsäure und Vergären des Zuckers durch Hefe liefs sich ein bei 153—155° schm. Osazon darstellen, das die für die Pentosazone

Gewichtsmenge trockenen CS_2 werden allmählich 160 g trockenes Brom eingetropft, wobei die Temperatur nicht über —5° steigen darf (bei höherer Temperatur bildet sich meist Monobromisobutyraldehyd); beim Verdunsten des CS_2 mittels Luftpumpe hinterbleibt ein kompakter Krystallkuchen, der mit W., dem einige Tropfen $NaHSO_3$-Lsg. zugesetzt sind, gewaschen wird. Weiße glänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 129°, leicht sublimierbar, ll. in Ä., Lg., Bzl., Aceton und h. A., wl. in k. A., unl. in sd. W. Wird beim Kochen weder mit SS. oder Alkalien, noch saurer Bichromatlsg. merklich angegriffen; bei andauerndem Erhitzen auf 150° entsteht glatt Monobromisobutyraldehyd. Ersatz der Br-Atome durch Alkylgruppen oder andere einwertige Reste ist bisher nicht gelungen. — Vf. setzt die Unters. über Einw. von Br auf Paraaldehyde fort. (Monatshefte f. Chemie **21**. 205—9. 8/5. [18/1.*] Wien. Lab. des Hofrats LIEBEN.) HELLE.

Adolf Franke, *Über Propanal-(2-methyl-2-brom).* Während im Parabromisobutyraldehyd das Br weder durch W., noch durch metall. Na herausgenommen wird, läßt es sich in dem durch andauerndes Erhitzen daraus entstehenden monomeren Bromisobutyraldehyd (2-Methyl-2-brompropanal; s. vorst. Ref.) leicht ersetzen. Bei längerem Stehen mit W. in der Kälte, schneller beim Kochen, entsteht α-Oxyisobutyraldehyd; sein Oxim bildet sich bei Einw. wss. Hydroxylaminlsg. auf den gebromten Aldehyd.

α-Bromisobutyraldehyd, C_4H_7OBr. B. durch Erhitzen (1 Stde.) von Parabromisobutyraldehyd am Rückflußkühler auf etwa 160°. Wasserhelle, leicht bewegliche, an feuchter Luft rauchende Fl., die die Schleimhäute der Augen stark angreift; Kp_{760}. 113°, D. 1,555. Wird durch Spuren von S. oder Feuchtigkeit in den trimolekularen Aldehyd umgewandelt; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. und verbindet sich mit $NaHSO_3$. Liefert bei der Oxydation mit Bichromat und H_2SO_4 α-Oxyisobuttersäure, F. 79°. — *α-Oxyisobutyraldehyd.* B. aus α-Bromisobutyraldehyd beim Kochen mit W.; Kp. 135—140°, bildet mit W. ein zwischen 64—74° schmelzendes Hydrat. Ist identisch mit dem von GORBOW und KESSLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. Ref. 328) erhaltenen Oxyaldehyde, wandelt sich aber bei längerem Stehen in der Kälte nicht in den polymeren Aldehyd um. — *α-Oxyisobutyraldoxim.* Entsteht beim Erwärmen des Monobromisobutyraldehyds mit wss. Hydroxylaminlsg.; dicke, wasserhelle, in W. l. Fl., Kp_{19}. 110°. Geht durch Einw. von Acetanhydrid in ein sehr unbeständiges Nitril über, das schon durch Soda in Aceton und HCN zerlegt wird. — Sowohl der α-Oxy- als auch der α-Bromisobutyraldehyd sollen weiter untersucht werden. (Monatshefte f. Chemie **21**. 210—15. 8/5. [18/1.*] Wien. Lab. des Hofrats LIEBEN.) HELLE.

Leo Wessely, *Über einen Aldol aus Isobutyr- und Formaldehyd.* Trägt man in eine Mischung äquimolekularer Mengen Isobutyr- u. Formaldehyd (als Formalinlsg.; geringer Überschuß) festes K_2CO_3 ein, so findet bei kräftigem Durchschütteln unter Erwärmung lebhafte Rk. statt; der sich anfangs ölig ausscheidende Aldol, *Pentaldol*, $(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO$, erstarrt schließlich u. wird mit Ä. extrahiert. Feine geruchlose Nädelchen (aus W. von ca. 60°), F. 89—90°, Kp_{14}. 67—69°, Kp_{747}. 172—173°, wobei teilweise Zers. in die Aldehyde eintritt; l. in der 20-fachen Menge k. W., in der doppelten Menge A., wl. in anderen organischen Lösungsmitteln. Ist bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur dimolekular.

Der Aldol wird durch Al-Amalgam bei Ggw. von W., weniger vorteilhaft durch Eisenspäne und Essigsäure zum *Pentaglykol*, $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$, F. 127°, Kp_{758}. 203 bis 204° reduziert. Bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ entsteht neben etwas Dimethylmalonsäure hauptsächlich die bisher unbekannte β-Oxyvaleriansäure $(CH_3)_2C(CH_2OH)$-COOH, für welche Vf. den Namen *Oxypivalinsäure* vorschlägt; schiefe, wahrscheinlich rhombische Prismen, F. 123°, wl. in Ä. Wird die Oxysäure bei 50—60° mittels

$KMnO_4$-Lsg. (4%) weiter oxydiert, so liefert sie Dimethylmalonsäure, F. 183—184° (Zers.; die Angabe im BEILSTEIN, dafs die S. bei 117° schmelze, trifft nicht zu).

Mit Acetanhydrid allein reagiert der Aldol in der Kälte nicht, auf Zusatz eines Tropfens konz. H_2SO_4 geht er jedoch unter Erwärmung in Lsg.; dabei bildet sich das *Triacetin*, $(CH_3)_2C(CH_2O\cdot CO\cdot CH_3)CH(OCOCH_3)_2$, als farblose, schwach esterartig riechende, bitter u. kratzend schmeckende Fl., Kp_{12}. 136—137°, die schwerer ist als W. und sich beim Kochen damit nur unvollständig umsetzt. — *Oxim* des Aldols, $C_4H_9O\cdot CH:NOH$. Farb- und geruchlose, grofsstrahlige Krystallmasse, F. 29,5°, Kp_{18}. 129°; ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls dimolekular.

Einige Verss., die unternommen wurden, um die durch alkoh. KOH bewirkte Glykolbildung aus Isobutyraldehyd (2 Mol.) und einem anderen Aldehyde (1 Mol.) aufzuklären, haben ergeben, dafs gleiche Mol. beider Aldehyde bei niederer Temperatur auch durch alkoh. KOH zunächst zum Aldol kondensiert werden. Der gebildete Aldol wird dann durch das alkoh. KOH und ein weiteres Mol. Isobutyraldehyd gemäfs der Gleichung:

$$(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO + (CH_3)_2CH\cdot CHO + KOH = (CH_3)_2C(CH_2OH)CH_2OH + (CH_3)_2CH\cdot COOK$$

reduziert; gleichzeitig scheint sich dabei folgende Nebenreaktion abzuspielen:

$$2(CH_3)_2C(CH_2OH)CHO + KOH = (CH_3)_2C(CH_2OH)_2 + (CH_3)_2C(CH_2OH)COOK.$$

An Stelle des zweiten Moleküls Isobutyraldehyd läfst sich ebenso gut Formaldehyd verwenden, statt der Isobuttersäure tritt dann Ameisensäure auf. — Vf. beabsichtigt, die Methode der Reduktion mittels Formaldehyd und KOH auch bei anderen Aldolen u. gewissen, schwer reduzierbaren Aldehyden zu versuchen. (Monatshefte f. Chemie **21**. 216—34. 8/5. [1/2.*] Wien. Lab. des Hofrats LIEBEN.) HELLE.

Ludwig Knorr, *Über eine bequeme Methode zur Darstellung des Acetonylacetons.* 100 Tle. *Diacetbernsteinsäureester*, $C_2H_5O_2C\cdot CH(COCH_3)\cdot CH(COCH_3)\cdot CO_2C_2H_5$, werden mit 600 Tln. 20%iger Pottaschelsg. 1 Stunde im gut wirkenden Rückflufskühler gekocht; aus der gelben Lsg. scheiden ca. 130 Tle. Pottasche, die Hauptmenge des *Acetonylacetons*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, als Öl ab; der Rest wird ausgeäthert. Ausbeute 76—80% der Theorie. Wasserhelle Fl., die sich allmählich gelb färbt und in der Kältemischung zu Blättchen von F. —9° erstarrt; $Kp_{750}\cdot 191°$; $Kp_{500}\cdot 178°$; $Kp_{150}\cdot 137°$; $D_4^{20}\cdot 0{,}973$; $n_D^{20}\cdot 1{,}428$; $\mathfrak{M}_{Na}$ 30,14 (für obige Ketonformel 30,10 berechnet); leicht flüchtig mit A.- und Ä.-Dämpfen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1219. 14/5. [21/4.] Chem. Lab. d. Univ. Jena.) STELZNER.

Thomas Gray, *Synthesen mit Acetonylaceton. I. Acetonylacetondioxalester.* Zur Darst. des Esters giebt man unter guter Kühlung zu 11,5 g Na-Draht unter 500 ccm Ä. 73 g *Oxalester* u. 28,5 g *Acetonylaceton* (vgl. das voranstehende Ref.); die Mischung bleibt zunächst in der Kälte, dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen u. wird schliefslich noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das mit Ä. gewaschene Na-Salz wird in Eiswasser mit verd. Schwefelsäure zerlegt u. der gelbliche Nd. aus A. umkrystallisiert. Atlasglänzende, rhomboëdrische Blättchen aus A.; F. 100—101°; l. in A., Ä., NaOH, K_2CO_3; die gelbe Lsg. in viel W. wird von $FeCl_3$ kirschrot gefärbt. Durch die Überführbarkeit des Esters in die nachstehend beschriebenen Pyrazolderivate wird für denselben die Formel $C_2H_5O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2C_2H_5$ (bezw. Enolisomere) eines *Dekan-2,4,7,9-tetrondisäurediäthylesters* sichergestellt. Durch $^1/_2$-stündiges Kochen von 1 g Acetonylacetondioxalester mit 6 g Hydrazinhydrat in 100 ccm A. erhält man den *3(5)-Dipyrazyläthan-3(5)-dicarbonsäurediäthylester* (I); rhomboëdrische Platten mit charakteristisch abgestumpften Ecken aus A.; F. 198—199°; unl. Durch Verseifung mit NaOH wurde leicht die

Vf., den P in der Gesamtmenge des 60—65° h. W.'s zu schm. und auf 6 Teile P 1 Teil gesiebter Schwefelblumen nach und nach zuzusetzen. (Pharm. Ztg. **45**. 319. 25/4. Dresden. Pharm. Lehranstalt.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten*. *Nukleol* ist reines, aus Hefe dargestelltes *Nuklein*, ein in w. W. ll., in A. unl., weifsliches Pulver. Trägt man in die wss. Lsg. frisch gefälltes Quecksilber-, Silber-, Kupfer- oder Eisenoxyd ein, so lösen sich diese Oxyde, besonders beim gelinden Erwärmen, allmählich auf. Aus diesen Lsgg. werden die (von SCHWICKERATH dargestellten, von PARKE DAVIS & Co. DETROIT, in den Handel gebrachten) *Nukleïnmetallverbindungen* durch absoluten A. als voluminöse Ndd. ausgefällt. Diese nachstehend aufgezählten Verbb., die sich in w. W. zu neutral oder schwach alkal. reagierenden Fll. lösen u. Eiweifssubstanzen nicht fällen, werden an Stelle der bisher gebräuchlichen, metallischen Wundmittel Verwendung finden. — *Cuprol* = *Nukleïnkupfer*, grünes Pulver mit 6% Cu. — *Ferrinol* = *Nukleïneisen*, zimmtbraunes Pulver mit 6% Fe. — *Nargol* = *Nukleïnsilber*, hellbräunlich-weifses Pulver mit ca. 10% Ag, dessen wss. Lsg. durch Eiweifsstoffe, NaCl, Alkalien und verd. organische SS. nicht verändert, dagegen durch verd. anorganische SS. gefällt wird. In konz. Mineralsäuren, auch in konz. HCl, ist das Nargol völlig l. — *Merkurol* = *Nukleïnquecksilber*, bräunlichweifses Pulver mit ca. 10% Hg, dessen wss. Lsg. alkal. reagiert und durch Alkalien nicht gefällt wird.

Hedonal: vergl. F. GOLDMANN, S. 1208. — *Propolisin*, eine rotbraune, etwas opalisierende Flüssigkeit, enthält nach den Angaben des Fabrikanten, R. SPIEGLER, Gr. Hennersdorf, im wesentlichen die Prodd. der trockenen Dest. des Bienenwachses und dürfte demnach mit dem Ol. cerae des Handels identisch sein. Soll als Desinfektionsmittel und Antiseptikum Verwendung finden. — *Impfstoff gegen Schweineseuche* (Pneumoenteritis oder Cholera der Schweine) wird nach den Angaben von PERRONCITO und BRUSCHETINI durch E. MERCK, Darmstadt, in flüssiger Form in den Handel gebracht. Dosis 3 ccm. (Pharm. Ztg. **45**. 346—47. 5/5.) DÜSTERBEHN.

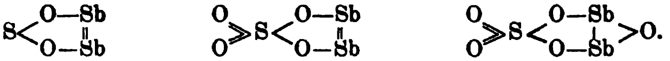
A. Partheil und **A. van Haaren**, *Der Einflufs des Wassergehaltes auf das Drehungsvermögen alkoholischer Campherlösungen und die Wertbestimmung des Campherspiritus*. Die optische Drehung alkoh. Campherlsgg. nimmt mit steigendem Wassergehalt des zur Lsg. verwendeten A. ab, bei sonst gleichem Gehalt an Campher. Eine mit absolutem A. hergestellte 10%ige Campherlsg. dreht daher stärker, als eine mit 80%igem A. bereitete. Andererseits sinkt naturgemäfs auch mit abnehmendem Camphergehalt die Drehung der Lsg. — Man kann daher aus dem D. und der optischen Drehung eines Campherspiritus nach einer Tabelle, welche Vff. beifügen, den Camphergehalt des untersuchten Prod. bestimmen. (Arch. der Pharm. **238**. 164—66. 19/4. [16/3.] Bonn.) V. SODEN.

S. Rabow und **B. Galli-Valerio**, *Ichthoform*. Dasselbe ist eine Verb. von Formaldehyd und Ichthyol und stellt ein schwarzbraunes, in W. unl., amorphes, fast geruch- und geschmackloses Pulver vor. Auf den mit Ichthoform versetzten Nährböden entwickelten sich zwar die versuchten Bakterien, jedoch kamen dieselben nicht zur Entw., sobald die infizierten Gelatineplatten mit Ichthoformpulver bestreut worden waren. Fäkalmassen werden durch das Mittel so gut wie völlig desodorisiert. Auf Tiere und Menschen übt es keine schädlichen Wirkungen aus. Es soll als Darmantisepticum dienen. (Therap. Monatsh. **14**. 202—4. April. Lausanne.) PROSK.

J. J. Surie, *Der Milchsaft von der Hura crepitans*. Derselbe hat die Eigenschaft, auf der Haut heftige Entzündungen und Schwellungen hervorzurufen. Die Pflanze, eine Euphorbiacee, kommt in den Wäldern von Surinam vor. Der Milchsaft hat D. 1,05—1,06, reagiert sauer u. besitzt einen lange anhaltenden, brennenden Geschmack.

Der giftige Bestandteil, das „*Hurin*“, läfst sich mit Ä. extrahieren, ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig, von schwach saurer Rk., F. 23°. Es bewirkt, auch in Damfpform, starke Entzündung der Schleimhäute u. Auftreten eines Ekzems. Das Arbeiten mit dem Stoff ist nicht ohne Gefahr. Innerlich eingegeben, führt das Hurin den Tod herbei unter gänzlicher Zerstörung der Magenschleimhaut. Von den Chinesen soll es gegen Lepra gebraucht werden, ob mit Erfolg, erscheint zweifelhaft. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 107—16. April.) MUHLERT.

Fr. Faktor, *Über die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Antimonylkaliumtartrat (Brechweinstein).* Beim Mischen einer k. Brechweinsteinlsg. mit einer ebenfalls k. Lsg. von Natriumthiosulfat u. darauffolgendem Kochen der Fl. entstand in einer Ausbeute von 5% des angewendeten Brechweinsteins ein feurig roter Nd., der mit W., A. und CS_2 gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. In W. suspendiert und während 10 Stunden der Einw. eines H_2S-Stromes sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 80° unterworfen, änderte der Körper weder seine Farbe, noch seine Zus., dagegen färbte er sich, längere Zeit dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, in wachsendem Mafse dunkler und verlor zugleich an Volum. Erhitzte man jedoch die Brechweinstein- u. Natriumthiosulfatlsg., jede für sich, vorher zum Sieden u. mischte sie darauf, so bildete sich in einer Ausbeute von 10% des angewendeten Brechweinsteins sofort ein dunkelbrauner Nd. Die Analyse der *roten Verbindung* führte zu der Formel $SbSO_2$, die zweier Proben der *braunen Verbindung* zu den Formeln Sb_2SO_4 und Sb_2SO_5, denen Vf. folgende Konstitution zuerteilt:



(Pharm. Post **33**. 233—34. 22/4.) DÜSTERBEHN.

Andrea Archetti, *Über die Reduktion von Quecksilber durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und über die Bereitung der Quecksilbersalbe.* Um fein verteiltes Quecksilber zu erhalten, das sich besonders gut zur Bereitung der Quecksilbersalben eignet, empfiehlt Vf., das Hg entsprechend den Gleichungen:

$$HgCl_2 + 2KOH = HgO + 2KCl + H_2O;\quad HgO + H_2O_2 = Hg + H_2O + O_2$$

mittels Wasserstoffsuperoxyd zu reduzieren. Das erhaltene schwarze Pulver, das frei von Hg_2O sein soll, kann auf seine Reinheit nach dem Abfiltrieren u. wiederholtem Waschen mit W. durch sein Verhalten gegen HNO_3 und seiner HNO_3-Lsg. gegen Jodkali geprüft werden. — Am einfachsten verfährt man zur Bereitung der Salbe folgendermafsen: Man erhitzt eine Lsg. von 1 g $HgCl_2$ in W. mit 25 ccm H_2O_2 zum Sieden, fügt zu der noch w. Fl. 10—15 ccm einer 50%igen KOH-Lsg. und erhitzt etwa 5 Minuten. Nach dem Erkalten wäscht man die dekantierte Fl. wiederholt mit destilliertem W. und verhütet durch weiteres Dekantieren das völlige Austrocknen des Quecksilbers. Zur Bereitung der Salbe selbst braucht man dann nur noch das betreffende Fett in das so fein verteilte Hg hineinzubringen und kann so innerhalb einer Viertelstunde die Salbe fertigstellen. (Boll. Chim. Farm. **39**. 260—62. April. [28/12. 1899.] Mailand.) ROTH.

O. Neumann, *Vergleichende Untersuchungen über die Desinfektionskraft von „Creolin Pearson“, „Izal“, „Jeyes' Fluid“ und einiger anderer Desinfektionsmittel.* Vf. hat die desinfizierende Kraft obiger Mittel unter völlig gleichen Versuchsbedingungen gegen Typhusbacillen, Choleravibrionen, Milzbrandsporen u. Schmutzw. studiert. Die Resultate sind nach Einwirkungszeit und Verdünnungsgrad geordnet in Tabellen zusammengestellt. Den Verss. zufolge ist die Desinfektionskraft von „Creolin PEARSON“ um ein Geringes stärker, als diejenige von JEYES' Fluid. Izal

wirkt erst nach längerer Zeit auf die Bakterien ein und zeigt dann bei sporenlosem Material eine kräftigere Wirkung, als „Creolin PEARSON". Dagegen behauptet das letztere bei sporenhaltigen Gemischen den Vorrang vor allen untersuchten Desinfektionsmitteln. Eine weitere Tabelle giebt die Einw. von 14 Desinfektionsmitteln auf Typhuskulturen in Reagensgläsern. (Chem.-Ztg. **24.** 390—92. 9/5. Chemisch-bakteriologisches Inst. von Dr. J. LOEVY. Johannesburg. Südafrikanische Republik.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Farbstoffe. **K. Oehler**, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen.* Man erhält einfache oder gemischte Disazofarbstoffe, welche Baumwolle ohne Beizen anfärben durch Kombination von Paradiaminen mit zwei Molekülen *1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure* oder mit einem Molekül 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure und einem Molekül eines Amins, Phenols, Amidophenols, deren Sulfo- und Carbonsäuren oder umgekehrt. Die Amidophenylpyrazoloncarbonsäure kann z. B. erhalten werden, indem man nach den Angaben von ANSCHÜTZ (Annalen der Chemie **294.** 232. 234) statt Phenylhydrazin-p-sulfosäure das p-Acetylamidophenylhydrazin (vergl. Patentschrift 80843, vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** R. 663 und C. **95.** II. 7) mit Oxalessigester kondensiert und dann mit Natronlauge erwärmt. Ausgeführt wurde das Verfahren unter Verwendung von Benzidin, Tolidin und Dianisidin als Paradiamine, ferner durch Vereinigung der Zwischenprodukten aus 1 Molekül der genannten Paradiamine und 1 Mol. 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure mit 1 Mol. Salicylsäure, Naphthionsäure, Brönnersäure, Amidonaptholdisulfosäure H, Amidonaphtolmonosulfosäure G, α_1-α_4-Naphtylendiamin-β_2-β_3-disulfosäure, Chromotropsäure oder umgekehrt. Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch schöne Nüancen und Echtheitseigenschaften aus. Sie können ferner auf der Faser weiter diazotiert und mit Aminen u. Phenolen etc. kombiniért werden und sind teilweise auch zum Färben von Halbwolle geeignet. Eine der Patentschrift angehängte ausführliche Tabelle zeigt die Eigenschaften der Farbstoffe. (Patentbl. **21.** 399. DRP. 108634. 14/1. 99.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung primärer Azofarbstoffe unter Verwendung der Amidobenzylsulfonsäuren.* Das Verf. zur Darst. von Monoazofarbstoffen durch Kombination von Diazobenzylsulfonsäuren mit den peri-Amidonaphtol-, bezw. -Dioxynaphtalinsulfosäuren in alkal. Lsg. stellt eine Abänderung des durch Patent 93700 geschützten dar. Zur Anwendung gelangten α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_3-disulfosäure (nach Patent 99164, vgl. C. **98.** II. 1230), Amidonaphtoldisulfosäure H (nach Patent 62368, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25.** R. 657 u. C. **92.** II. 432), Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-α_3-disulfosäure u. Chromotropsäure. Die erhaltenen Farbstoffe sind durch klare, rot bis rotviolette Nüancen mit lebhafter Übersicht, grofsem Egalisierungsvermögen, guter Wasch- und Lichtechtheit ausgezeichnet. (Patentbl. **21.** 447. DRP. 108706. 27/8. 95.; Zus.-Pat. zu 93700. 21/7. 95.; vgl. C. **97.** II. 1128.)

Christian Deichler, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Kondensation von Anthrachinon und Anthrachinonderivaten mit Resorcin.* Anthrachinon oder irgend ein Derivat desselben, z. B. Oxynitroanthrachinon, Dinitroanthrachinon, Nitroalizarin u. dgl. wird mit Resorcin bei Ggw. eines wasserentziehenden Kondensationsmittels, wie entwässertes Chlorzink, essigsaures Natrium, Ätzkali oder dgl., zusammengeschmolzen. Bei solchen Derivaten, die nicht

an sich schon mit Schwefelsäure Farbstoffe bilden, wie die Nitroderivate, kann man auch konz. Schwefelsäure anwenden. Man kondensiert Anthrachinon bei etwa 130 bis 140°, Anthrachinonderivate mit höherem Molekulargewicht bei 100—110°. Es läſst sich nun 1 Mol. eines Anthrachinonderivates mit einem u. mit 2 Mol. Resorcin unter Farbstoffbildung kondensieren. Dabei bilden sich neben einander zwei Reihen von Farbstoffen, ein roter u. ein brauner, die sich durch ihre verschiedenen Eigenschaften leicht voneinander trennen lassen. Der rote Farbstoff scheint ein Kondensationsprodukt von 1 Mol. Anthrachinon, bezw. Anthrachinonderivat mit 1 Mol. Resorcin darzustellen. Er zeigt in allen Fällen sehr ähnliche Eigenschaften, er ist unl. in Alkali, Ammoniak, löst sich wenig in heiſsem W., leicht dagegen in Ä., Bzl. und Aceton mit roter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, aus welcher Lsg. er sich durch Neutralisieren oder Verdünnen der S. unverändert wieder ausfällen läſst. Er ist sehr leicht sublimierbar. Die braunen Farbstoffe hingegen scheinen Kondensationsprodd. aus 1 Mol. Anthrachinon, bezw. Anthrachinonderivat mit 2 Mol. Resorcin zu sein, auch bei ihnen bedingen Substituierungen im Anthrachinonkern keine wesentlichen Verschiebungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Im Gegensatz zu den roten Farbstoffen sind sie sämtlich ll. in Alkali und fallen durch SS. aus dieser Lsg. wieder aus. Sie färben ungebeizte Wolle und Seide direkt, und zwar in saurem Bade der Farbstoff: aus Anthrachinon: hellgelb bis mattorange; der aus Mononitroanthrachinon: lachsfarben bis rotbraun; der aus Dinitroanthrachinon: lachsfarben bis dunkelbraun; der aus Amidoanthrachinon: violettbraun. Der rote Farbstoff aus allen Derivaten färbt in saurem Bade hellrot bis scharlachrot. Zur Darst. werden z. B. 2 kg Anthrachinon bei einer Temperatur von 130—140° langsam mit 2,2 kg Resorcin zusammengeschmolzen u. der Schmelze sodann in kleinen Proportionen 1,5 kg entwässertes Chlorzink zugesetzt. Die Schmelze färbt sich dabei tief schwarz, sie wird vorsichtig bis zum Hartwerden, was nach etwa 5—6 Stunden eintritt, weiter erhitzt. Das Reaktionsprod. wird zur Entfernung von überschüssigem Chlorzink u. Resorcin mit W. u. etwas Salzsäure ausgekocht, der braune Farbstoff mit Alkali ausgelaugt u. aus der fluoreszierenden Lsg. mit Salzsäure wieder ausgefällt. Zur Reinigung kann er zweckmäſsig aus Aceton umkrystallisiert werden. Aus der in Alkali unl. M. läſst sich dann der rote Farbstoff leicht durch Ausziehen mit Ä. oder Bzl. rein erhalten. (Patentbl. **21.** 447. DRP. 108836. 6/8. 97.)

Société Anonyme des matières colorantes et produits Chimiques de St. Denis, Paris, *Verfahren zur Umwandlung von substituierten Amidobenzoylbenzoësäuren in Anthracenverbindungen.* Dialkylamidobenzoylbenzoësäuren von HALLER u. GUYOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **119.** 205 oder Ber. Dtsch. chem Ges. **27.** R. 665) gehen unter der Einw. von h. konz. Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in *Dialkylamidoanthrachinon* über. Man l. z. B. einen Teil Dimethylamidobenzoylbenzoësäure in 5—10 Teilen konz. Schwefelsäure u. erhitzt. Einige Minuten hindurch erhält man diese Lsg. auf 175°; die Umwandlung in Dimethylamidoanthrachinon ist dann bewerkstelligt.

$$C_6H_4{<}^{COC_6H_4N(CH_3)_2}_{COOH} = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3N(CH_3)_2 + H_2O.$$

Man isoliert den erhaltenen Körper, indem man diese Lsg. in W. gieſst u. den gebildeten Nd. abfiltriert. Das Dimethylamidoanthrachinon bildet sehr schöne rote, bei 181° schmelzende Nadeln, die in h. A. l., in k. A. aber wl. sind. Es ist in Ä. mit rötlich gelber Farbe l. und in den aromatischen Kohlenstoffverbb. mit gelber, schwach ins Grünlichgelbe spielender Farbe; in W. ist es äuſserst wl., indessen aber genug, um Ausfärbungen machen zu können. Setzt man zu schwach angesäuertem, kochendem W. einige Tropfen einer alkoh. Lsg. von Dimethylamidoanthrachinon hinzu, so schlägt sich der Farbstoff fast vollständig im Zustand äuſserst feiner Zerteilung nieder, derart, daſs ungebeizte Wolle, die man in diesem Augenblicke eintaucht, das Färbebad erschöpft und sich rasch in hell orangefarbener Nüance färbt.

Die Lsg. in konz. S. ist grünlichgelb, durch Verdünnen wird ein roter Nd. gefällt. Ersetzt man in diesem Beispiel die Dimethylamidobenzoylbenzoësäure durch die Diäthylamidobenzoylbenzoësäure, so erhält man das Diäthylamidoanthrachinon. Dieses bildet sehr schöne rote Nadeln, die bei 162° schmelzen u. in A. in der Wärme l., in der Kälte wl. sind, jedoch mehr als das Dimethylamidoanthrachinon; die Löslichkeit in k. A. ist ungefähr 4—5 g im Liter; ebenso wie das vorerwärmte Dimethylderivat ist es in Ä. und den aromatischen Kohlenstoffverbb. l., giebt aber etwas rotere Lsgg. Es hat dieselbe Löslichkeit in W. wie das Dimethylamidoanthrachinon und dieselben Färbeeigenschaften, d. h. es färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade, wobei es eine etwas rotere Färbung giebt als das Dimethylprodukt. Die Lsg. in konz. S. ist gelb, durch Verdünnen wird ein roter Niederschlag gefällt. (Patentbl. **21.** 447. DRP. 108837. 15/5. 98.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-α_3-disulfosäure.* Das Verf., primäre Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-α_3-disulfosäure (B) herzustellen, ist durch folgende drei Ausführungsformen gekennzeichnet:

1. Man kombiniert die α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-α_3-disulfosäure in alkal. Lsg. mit zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen der Diazoverbb. des Anilins, α-Naphtylamins, der Sulfonilsäure, Naphthionsäure oder des p-Nitranilins.

2. Man kuppelt die α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-α_3-disulfosäure zunächst in essigsaurer Lsg. mit diazotierter Sulfonilsäure u. sodann weiter mit den Diazoverbb. von Anilin, Naphthionsäure oder p-Nitranilin.

3. Man vereinigt die α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-α_3-disulfosäure zunächst in essigsaurer Lsg. mit Naphthionsäure u hierauf weiter in alkal. Lsg. mit den Diazoverbb. von Anilin oder Sulfanilsäure.

Die so erhaltenen Disazofarbstoffe färben die Wolle durchweg in stark grünen Tönen. Starke Ausfärbungen erscheinen schwarz mit grüner Übersicht. Von den isomeren Amidonaphtoldisulfosäuren (β_2-β_3-α_2-β_3) unterscheidet sich die hier verwendete vorteilhaft dadurch, daſs man in alkal. Lsg. arbeiten kann. Dargestellt wird die α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-α_3-disulfosäure durch Sulfurierung der α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure wie folgt: 1 Tl. gut getrockneter Amidonaphtolmonosulfosäure wird ohne äuſsere Abkühlung in 5 Tle. gewöhnlicher Schwefelsäure eingerührt. Die Monosulfosäure geht anfänglich in Lsg., nach einiger Zeit scheidet sich die entstandene Disulfosäure krystallinisch ab. Die M. wird auf Eis gegossen, durch Zusatz von h. W. alles gel. und die Disulfosäure aus der h. Lsg. durch Zusatz von Kochsalz in Kryställchen abgeschieden. Die so dargestellte Amidonaphtoldisulfosäure B (bezw. ihr saures Natronsalz) ist in k. W. schwer, in h. W. leichter l., swl. in 20% Schwefelsäure. Die alkal. Lsg. fluoresziert stark violett. Die Diazoverb. bildet hellgelbe, zwl. Blättchen. Durch Erhitzen mit 20% Schwefelsäure auf 200°, besser durch Kochen mit verd. Schwefelsäure bei 140° wird unter Abspaltung der eingeführten Sulfogruppe α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure regeneriert. Beim Erhitzen mit W. in neutraler Lsg. auf 200° entsteht α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure. (Patentbl. **21** 448. DRP. 108848. 19/11. 95.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von chromgebeizte Wolle blauviolett bis violettbraun färbenden Nitrodiamidoanthrachinonsulfosäuren.* Die Sulfosäuren der Diamidoanthrachinone lassen sich durch Nitrieren in blauviolette u. braunviolette Farbstoffe überführen, welche einerseits an und für sich Bedeutung besitzen, indem sie sehr lichtechte Färbungen auf chromgebeizter Wolle liefern, andererseits aber wertvolle Ausgangsmaterialien zur Gewinnung neuer Farbstoffe der Anthracenreihe bilden.

Es werden z. B. 10 kg 1·5-Diamidoanthrachinon mit 10 kg entwässerter Borsäure gemischt und in 200 kg Schwefelsäuremonohydrat eingetragen. Zu dieser Schmelze werden 200 kg Oleum von 40% SO_3 zugefügt, u. dann wird die Mischung so lange

auf etwa 115° erwärmt, bis eine Probe in W. vollständig l. geworden ist. Nach dem Erkalten der Schmelze wird diese unter guter Kühlung und stetem Umrühren mit 6,5 kg wasserfreier Salpeterschwefelsäure von 85 % Gehalt an HNO_3 versetzt, wobei die Temperatur unter + 10° gehalten wird. Nach etwa 12 stünd. weiteren Rühren bei gewöhnlicher Temperatur wird die Schmelze in Eiswasser gegossen und das gebildete Nitroprod. mit Chlorkalium oder Kochsalz ausgesalzen, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Der Farbstoff bildet ein dunkel gefärbtes, in W. leicht mit rotvioletter Farbe lösliches Pulver.

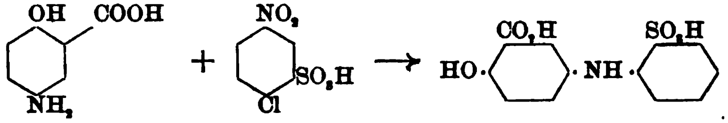
In ganz analoger Weise liefern die Sulfosäuren des 1·3- u. 1·8-Diamidoanthrachinons bei der Behandlung mit Salpetersäure in schwefelsaurer Lsg. wasserlösliche Nitroderivate. Die Eigenschaften der neuen Farbstoffe zeigt folgende Tabelle:

Nitroderivat der Sulfosäuren von	Lösung in				Färbung auf chromgebeizter Wolle
	Wasser	Natriumcarbonat	Natronlauge	Schwefelsäure 66° Bé.	
1·5-Diamidoanthrachinon	rotviolett	schmutzig blauviolett	schmutzig blauviolett	violett	bläulichviolett
1·3-Diamidoanthrachinon	braunviolett	trübe violett	olive	braunrot	braunviolett
1·8-Diamidoanthrachinon	braun	trübe violett	violettbraun	braun	violettbraun

(Patentbl. **21**. 448. DRP. 108873. 30/4. 99.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen.* Das Verf. zur Darst. von Baumwolle ohne Beize schwarz färbenden Polyazofarbstoffen stellt eine weitere Ausführungsform des durch Pat. 93595 geschützten Verf. dar und besteht darin, dafs man auf die α_1-β_2-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure Zwischenprodd. aus den Tetrazoverbb. der üblichen Diamine mit in saurer Lsg. dargestellten Monoazofarbstoffen einwirken läfst. Letztere werden erhalten entweder durch Kuppeln der Diazoverbb. des Anilins, Chloranilins, α-Naphtylamins, der α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure, des p-Nitranilins, Acetyl-p-phenylendiamins, Amidoazobenzols mit der Amidonaphtoldisulfosäure K oder durch Vereinigung der Diazoverbb. des p-Nitranilins, Chloranilins mit der Amidonaphtoldisulfosäure H. Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch erhöhte Farbstärke und sehr gute Wasch-, Wasser- und Säureechtheit aus. (Patentbl. **21**. 492. DRP. 109063. 16/12. 96.; Zus.-Pat. zu 93595. 31/3. 95.; vgl. C. **97**. II. 1128.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines olivgrünen Baumwollfarbstoffes.* Läfst man p-Amidosalicylsäure auf Chlornitrobenzosulfosäure ($Cl : NO_2 : SO_3H = 1 : 4 : 2$) in Ggw. von Soda einwirken, so erhält man die *Oxynitrodiphenylaminsulfocarbonsäure*:



Diese S. stellt ein isabellfarbiges, krystallinisches Pulver dar, das in h. W., Soda und ätzenden Alkalien l. ist. Durch Mineralsäuren wird sie aus der alkal. Lsg. ab-

geschieden. Beim Erhitzen über 260° zers. sich die Verb. unter Gasentw. Zur Gewinnung des olivgrünen Farbstoffes werden 10 Teile Oxynitrodiphenylaminsulfocarbonsäure mit 25 Teilen Schwefel und 50 Teilen Schwefelnatrium unter Zusatz von W. im Ölbad langsam auf 120—180° erhitzt. Die Schmelze löst sich mit olivgrüner Farbe in W. Man erhält die Schmelze einige Stunden bei dieser Temperatur und verdampft dann das W. Das Schmelzprod. ist ein schwarzes, in W., Alkalien und Schwefelalkalien mit grüner Farbe l. Pulver. Durch verd. SS. wird aus der wss. Lsg. des Farbstoffes die Farbsäure, mit Schwefel gemengt, als graubraunes Pulver gefällt, das sich in Schwefelalkalien mit rein grüner Farbe löst.

Das Schmelzprod. kann direkt in der Färberei Verwendung finden. Es färbt ungebeizte Baumwolle olivgrün. Derselbe Farbstoff wird auch erhalten, wenn man die aus Oxynitrosulfodiphenylamincarbonsäure durch Reduktion erhältliche *Amidooxysulfodiphenylamincarbonsäure* der Schwefelalkalischmelze unterwirft. (Patentbl. 21. 492. DRP. 109150. 18/4. 99.)

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäuren.* Die Darst. gemischter Trisazofarbstoffe mit β_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure in Mittelstellung ist dadurch gekennzeichnet, dafs man ein Molekül des in saurer Lsg. erhaltenen einfachen Azofarbstoffes aus diazotierter β_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure und α-Naphtylamin in sodaalkal. Lsg. mit einem Molekül der Tetrazoverb. eines p-Diamins und einem Zwischenprod. vereinigt und dasselbe alsdann mit einem Molekül einer Amidonaphtolsulfosäure weiterkuppelt. Angewendet wurden in diesem Verf. Benzidin, Tolidin und Dianisidin als p-Diamin und Amidonaphtolsulfosäure γ- und α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure als zweite Komponente. Die erhaltenen Farbstoffe haben folgende Konstitution:

p-Diamin<β_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure-α-naphtylamin
      <Amidonaphtolsulfosäure

und färben ungebeizte Baumwolle in intensiv violett bis blauschwarzen Nuancen. Die auf der Faser durch Weiterdiazotieren und Kuppeln mit β-Naphtol oder m-Diaminen erzielten dunkelblauen und tiefschwarzen Färbungen sind absolut waschecht und den analogen Entwickelungsfarben aus den bekannten Diaminschwarzfarben ebenbürtig. (Patentbl. **21**. 492. DRP. 109161. 16/6. 96.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.* Werden die im Patent 106227 (vgl. S. 739) beschriebenen Halogensubstitutionsprodd. der Dialphyldiamidoanthrachinone mit primären aromatischen Aminen behandelt, so werden grüne wasserunlösliche Farbstoffe erhalten, deren Sulfosäuren chromgebeizte Wolle in überaus lichtechten Tönen anfärben. Es werden z. B. 10 kg *1·5-Dianilido-(diphenyl-1·5-diamido)-anthrachinonbromid* in 100 kg Anilin gel. und unter Umrühren zum Kochen erhitzt. Die rote Farbe der Schmelze geht langsam in Violett, Blau und schliefslich in Grün über. Nach ca. vierstündigem Kochen ist keine weitere Änderung der Farbe mehr wahrzunehmen. Man läfst dann die Schmelze erkalten. Der Farbstoff scheidet sich in feinen Kryställchen aus; er wird abfiltriert, mit A. gewaschen und stellt dann ein blaues Pulver dar. Aus Pyridin krystallisiert er in feinen indigoähnlichen Nadeln. Die Kondensation kann auch unter Zusatz von z. B. 10 kg Anilinsalz als Kondensationsmittel vorgenommen werden; die Rk. geht alsdann etwas rascher vor sich, ohne dafs jedoch der resultierende Farbkörper andere Eigenschaften erhält. Er ist in W. unl., in h. A. nur wl. mit blauer Farbe, leichter in Bzl. mit grünblauer und in Nitrobenzol mit grüner Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich blau. Seine Sulfosäuren färben chromgebeizte und ungebeizte Wolle lebhaft grün; die Färbungen sind sehr lichtecht. Unter Verwendung anderer Anthracenderivate und anderer Amine werden Farbstoffe von analogen Eigenschaften erhalten. (Patentbl. **21**. 492. DRP. 109261. 18/10. 98.)

Schlufs der Redaktion: den 28. Mai 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 25. 20. Juni.

Organische Chemie.

A. Hilger und **W. E. Dreyfus**, *Über Tragant, ein Beitrag zur Kenntnis der Pflanzenschleime.* Der Tragant bildet sich in den Astragulusarten, wie es auch von anderen gummiartigen Körpern bereits festgestellt ist, durch einen pathologischen Vorgang, nämlich durch eine rückschreitende Metamorphose der Membranen im Mark und den Markstrahlen; er zeigt noch die Strukturverhältnisse der Zellwände und enthält in geringer Menge Stärke, da bei seiner B. die vorher in dem Gewebe abgelagerten Stärkekörner beteiligt sind. — Die Verschiedenheiten der einzelnen Tragantsorten sind weniger durch die Farbe, die namentlich vom Wassergehalt des Materials abhängt, als durch die Entstehungsart des betreffenden Tragants bedingt. In der folgenden Tabelle sind die wesentlichen Eigenschaften von fünf Tragantarten zusammengestellt:

Sorte	Wassergehalt Prozente	Asche Prozente	Schleimsäure aus je 5 g	Galaktose Prozente	Furfurol Prozente	Arabinose Prozente
I.	15,40	3,10	0,758	19,53	18,07	42,03
II.	13,21	2,85	0,687	17,75	15,83	36,71
III.	11,26	2,75	0,583	15,06	15,25	35,10
IV.	9,58	2,72	0,8681	22,43	14,19	32,80
V.	9,42	2,68	0,8195	21,43	12,96	29,96

I. Weifser Fadentragant („Vernicelli"). — II. Beinahe weifser Blättertragant. — III. Hellbrauner Blättertragant. — IV. Hellbraune Knollen, oft schraubenartig gewunden. — V. Walnufsgrofse, braune, häufig morgensternartig geformte Stücke. — Nr. I tritt aus Stichwunden, Nr. II und III aus Einschnitten der Astragulusrinden hervor; Nr. IV und V waren ohne Verletzung der Rinden ausgeflossen u. enthielten noch Rindenstückchen. — Der Fadentragant enthielt nur etwa 0,06% l. Beimengungen (Stärke, Invertzucker, KCl). — Alle Tragante lieferten bei der Oxydation mit Salpetersäure reichliche Mengen *Schleimsäure* [Widtsoe u. Tollens (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 132; C. **1900**. I. 405) haben dagegen aus dem von ihnen verarbeiteten Tragant nur sehr geringe Mengen dieser S. erhalten]. — Die Hydrolyse wurde durch etwa 30-stündiges Kochen von etwa $^1/_2$ kg Material mit 3 l 2%iger Schwefelsäure bewirkt; von den Zuckern liefs sich die *Arabinose* krystallisiert erhalten; der Gehalt an *Galaktose* mufste aus dem Gewicht der bei der Oxydation erzielten Schleimsäure berechnet werden. — Die Zers. der Pentosen mit SS. ergab *Furfurol*, das nach Chalmot u. Tollens (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3575; C. **92**. I. 340) als Hydrazon gewogen wurde; die Maquenne'sche Probe auf Methylfurfurol fiel negativ aus.

Für die weitere Unters. wurde nur der Fadentragant (I.) verwertet. Zur Reinigung wurde derselbe mit 75%ig. A., welcher 8% HCl enthielt, durchgeschüttelt; das hierbei ungel. Bleibende wurde dreimal der gleichen Behandlung unterworfen, es enthielt dann noch $^1/_2$% fixe Bestandteile. Die analytischen Daten ergaben, nach Abzug

von 4 % Cellulose und 3 % Stärke, für das *Bassorin*, welches als Hauptbestandteil des Tragants anzusehen ist, die Zus. $C_{11}H_{20}O_{10}$, während SCHMIDT (LIEBIG's Ann. 51. 29) dasselbe als ein Polysaccharid, $(C_6H_{10}O_5)_x$, aufgefafst hat. Die Formel $C_{11}H_{20}O_{10}$ ist von E. v. LIPPMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 3564; C. 91. I 259) dem *Galaktoaraban* zugesprochen worden, das, wie der Tragant, beim Kochen mit SS. Furfurol und bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefert, während die Hydrolyse Galaktose und Arabinose ergiebt. — Die gelbe Lsg., welche der Tragant mit Alkalilaugen erzeugt, ist für denselben nicht charakteristisch, findet sich vielmehr bei allen Polysacchariden; sie rührt hier von der B. des *Oxybassorinkaliums*, $(C_{11}H_{19}O_{10})_2OK_2$, her, das als leichte, der Magnesia alba ähnliche M. durch A. gefällt werden kann. Die Lsgg. des Salzes sind stark rechtsdrehend; FEHLING'sche Fl. wird nach kurzem Kochen, ammoniakal. Ag-Lsg. unter Spiegelbildung und SOLDAINI's Reagens auf Monosaccharide in der Wärme leicht reduziert, fuchsinschweflige Säure dagegen nicht gerötet. Das Oxybassorinkalium wird von Jod-Jodkalium nicht gebläut, giebt aber mit alkal. Lsgg. dieses Reagenzes Jodoformrk.; es zeigt in seinen Löslichkeitsverhältnissen die Eigenschaften einer Kolloidsubstanz; in feuchtem Zustande ist es wasserl., getrocknet in W. völlig unl. Die wss. Lsg. wird von den meisten Metallsalzen gefällt; in derartigen Ndd., die in W. und A. unl. sind, lassen sich die Metalle durch die üblichen Reagenzien meist nicht nachweisen; schon gegen 100° zersetzen sich die Fällungen, wahrscheinlich unter Abspaltung von W. aus dem Arabanrest, und geben dann beim Kochen mit W. oder Überschichten mit k. verdd. SS. Furfurol. — *Cu-Salz*, $(C_{11}H_{19}O_{10})_2OCu$. Blaugrüner, gallertartiger Nd.; wird bei 70—80° rein grün; unl. in Essigsäure; die fast farblosen Lsgg. in verdd. Mineralsäuren werden von NH_3 nur schwach gefärbt; NH_3 löst mit tiefblauer Farbe; H_2S färbt die Lsgg. blaugrün, ohne CuS zu fällen. — *Ag-Salz*, $(C_{11}H_{19}O_{10})_2OAg_2$. Bläulich fluoreszierende, in h. W. etwas l. Gallerte, bezw. lichtempfindliches, bräunliches, flimmerndes Pulver; l. in k. Alkalilauge und Ammoniak mit bräunlicher Farbe; aus der alkal. Lsg. fällt Formaldehyd, besonders schnell nach Zusatz von A., schwammiges Silber; $(NH_4)SCN$, $K_2Cr_2O_7$, HCl geben keinen Nd. — *Oxybassorin*, $(C_{11}H_{19}O_{10})_2O$, wird aus seiner alkal. Lsg. durch Eg. als schlammiger Nd. abgeschieden und ist getrocknet eine äufserst hygroskopische, gelbliche, harte, hornartige M., die sich gegen 100° bräunt; bei der Reduktion der alkal. Lsg. mit Na-Amalgam entsteht eine nicht reduzierende, inaktive, in A. ll. Substanz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1178 bis 1191. 14/5. [3/4.] Lab. f. angew. Chemie d. Univ. München.) STELZNER.

P. Walden, *Über einige zusammengesetzte Rhodan- und Cyanverbindungen.* Zur Bestimmung der Molekulargröfse von Salzen aus der elektrischen Leitfähigkeit (s. a. Z. physik. Ch. 2. 49) ihrer wss. Lsgg. untersuchte Vf. die Kaliumdoppelcyanide des Ag, Hg, Zn, Cd, Ni, Co und Mn, sowie das Kaliumplatinrhodanid und das Nitroprussidnatrium, und giebt für dieselben die ermittelten Leitfähigkeiten nebst den Wanderungsgeschwindigkeiten der betreffenden komplexen Anionen, da aus den ersteren hervorgeht, dafs alle die unters. Verbb. mit Ausnahme des Mn-Doppelcyanids, welches fast momentan einen flockigen Nd. giebt, als komplexe Salze anzusprechen sind. — Vf. stellte auch die Kalium-, Ammonium- u. Bariumdoppelrhodanide des Ca, Mn, Zn, Cd, Hg u. Ni her, sieht sich aber wegen anderer Arbeiten aufserstande, dieselben analytisch oder physikalisch weiter zu untersuchen. (Z. anorg. Ch. 23. 373—77. 4/5. [6/2.] Polytechn. Riga.) RUFF.

Oechsner de Coninck, *Einige Betrachtungen über die Isomerie in der aromatischen Reihe.* Durch eine Reihe von Unterss., über welche der Vf. in den C. r. d. l'Acad. des sciences 1892—1895 berichtet hat, hat sich ergeben, dafs von den isomeren Amido- und Nitrobenzoësäuren je zwei einander ähnlich sind. In der vorliegenden Arbeit stellt Vf. die Kpp. und FF. einer gröfseren Anzahl von o-, m- und p-Verbb.

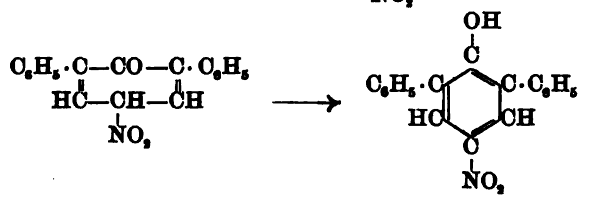
(Halogen- und Nitroderivate der KW-stoffe, Phenole, Diphenole, Halogen- und Oxysäuren etc.) zusammen u. legt dar, dafs manchmal die o-Verb. der m-Verb., manchmal die p-Verb. der o-Verb. oder der m-Verb. gleicht. Ähnliche Beziehungen ergeben sich auch, wenn man andere Eigenschaften: D., Lösungswärme, Bildungswärme und chemische Rkk. der o-, m- und p-Verbb. miteinander vergleicht. (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 136—44. Mai.) HESSE.

Emerique Charles Szarvasy, *Elektrolyse der Stickstoffhydride und des Hydroxylamins.* (J. Chem. Soc. London **77**. 603—8. — C. **1900**. I. 465. DAVY-FARADAY Research Laboratory of the Royal Institution.) POSNER.

R. Fosse und **J. Ettlinger**, *Einwirkung von Äthylidenchlorid auf die Phenole.* Erhitzt man 1 Mol. Äthylidenchlorid, 2 Mol. KOH und 2 Mol. o-Kresol auf 120° (Rohr), so erhält man *o-Kresolacetal*, $CH_3 \cdot CH \cdot [O^1 \cdot C_6H_4(CH_3)^2]_2$ F. + 12°, $Kp_{16} \cdot 173—175°$, $Kp_{27} \cdot 180—185°$, geruchlos, unl. in W. und Alkalien, l. in A., Ä., Bzl. — *p-Kresolacetal*, $CH_3 \cdot CH[O^1 \cdot C_6H_4(CH_3)^4]_2$, in gleicher Weise aus p-Kresol dargestellt, F. 15—17°, $Kp_{22} \cdot 200—204°$, aromatisch riechend, unl. in W. — Bei der Einw. von Resorcin auf Äthylidenchlorid wird ein gelbes Pulver, zers. bei 300°, unl. in W., l. in Alkalien erhalten. Das Prod. ist mit dem von CAUSSE durch Behandeln von Resorcin mit Acetaldehyd dargestellten Körper identisch, welchem dieser die Formel $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$ zuschreibt. Durch Erhitzen auf H_2SO_4 bei 130° wird das Reaktionsprod. nicht in Acetaldehyd u. Resorcin gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1194—96. [23/4.*] Sorbonne. Lab. v. HALLER.) HESSE.

H. B. Hill, *Notiz über 2,6-Diphenyl-4-nitrophenol und 2-Phenyl-4-nitrophenol.* Durch Einw. von Diazobenzolchlorid auf alkal. Nitrosophenollsgg. hat W. BORSCHE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2935; C. **99**. II. 1114) ein Nitrosooxydiphenyl und ein Nitrosooxydiphenylbenzol erhalten, aus welchen er dann die entsprechenden Aminophenole, Chinone u. Hydrochinone darstellte. Dafs die Ausnahmen BORSCHE's über die Konstitution seiner Verbb. richtig sind, ergiebt sich aus folgendem: Aus Dibenzyldiketon und Nitromalonsäurealdehyd in schwach alkal. Fl. erhielt SOCH (vgl. HILL, TORREY, Amer. Chem. J. **22**. 89; C. **99**. II. 609) das *2,6-Diphenyl-4-nitrophenol*:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + \underset{NO_2}{OCH \cdot CH \cdot CHO} = 2H_2O +$$



Schiefe Prismen aus A.; F. (korr.) 135—136°. — Wie an anderer Stelle demnächst mitgeteilt werden soll, wurden hieraus das analoge Aminophenol, Chinon u. Hydrochinon bereitet, deren FF. (korr.: 149—150°; 135—136°; 179—180°) mit den von BORSCHE angegebenen fast zusammenfallen. — Aus Benzolmethylketon und Nitromalonsäurealdehyd gewann HALE das *2-Phenyl-4-nitrophenol*, $(C_6H_5)C_6H_3(NO_2) \cdot OH$; gelbe Nadeln aus W. oder verd. Essigsäure. Das entsprechende Aminophenol schm. bei 198—199° (korr.) und das Chinon bei 112—113° (korr.); BORSCHE hat für letztere Verbb. die FF. 192° u. 107° angegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1241 bis 1242. 14/5. [12/4.] Harvard University.) STELZNER.

J. T. Hewitt u. **W. G. Aston**, *Die Bromierung von Benzolazophenol.* (Kurzes

Ref. s. S. 1095.) *Benzolazo-o-dibromphenol*, $C_{12}H_8ON_2Br_2$, entsteht, wenn man 25 g Benzolazophenol und ebenso viel Natriumacetat in 250 g Eg. löst u. unter Kühlung eine Lsg. von 32 g Brom in 100 g Eg. zutropfen läfst. Lange orangefarbige Nadeln. F. 136°; ll. in h. Bzl., Chlf., Ä.; wl. in k. Eg. Natriumsalz, $C_{12}H_7ON_2Br_2Na$. Feine gelbe Nadeln. *Acetylverbindung*, $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2$. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 143°; sll. in Chlf.; swl. in Bzl., Ä. *Benzoylverbindung*, $C_{19}H_{12}O_2N_2Br_2$. Orangegelbe Blättchen. F. 120°; ll. in Bzl., Ä.; zwl. in A. *Äthyläther*, $C_{14}H_{12}ON_2Br_2$. Aus dem Natriumsalz und Äthylbromid bei 100°. Seidige, orangegelbe Nadeln. F. 71°. (J. Chem. Soc. London **77**. 712—16. Mai. East London. Technical College.) POSNER.

P. N. Raikow, *Doppelverbindungen von aromatischen Aldehyden und aromatischen Estern mit Orthophosphorsäure.* KLAGES und ALLENDORFF haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1298; C. **98**. II. 292) gut krystallisierende Doppelverbb. aromatischer Ketone, deren $CO \cdot CH_3$-Gruppe jedoch nicht zwischen 2 Alkylen stehen dürfen, u. sirupöser Phosphors. erhalten. Weiter haben KLAGES und LICKROTH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1549; C. **99**. II. 94) gezeigt, dafs das Zustandekommen derartiger Verbb. von bestimmten räumlichen Verhältnissen im Moleküle des Ketons abhängig ist. Es reagieren fettaromatische Ketone, deren eine Valenz der Carbonylgruppe unmittelbar mit dem Benzolkern, die andere mit Alkyl verbunden ist. Nicht dagegen solche, deren o-Wasserstoffe zur Carbonylgruppe durch Alkyle ersetzt sind, während die Ersetzung nur eines o-Wasserstoffatoms die Vereinigung nicht hindert. Die Gröfse des mit der Carbonylgruppe unmitttelbar verbundenen Alkyls, ebenso Gröfse und Anzahl der nicht an o-Stellung befindlichen, aromatisch verbundenen Alkyle stören die Rk. nicht.

Vf. hat nun die Beobachtung von KLAGES bedeutend erweitert. Auch solche aromatische Aldehyde geben mit Orthophosphors. krystallinische Doppelverbb., bei denen, wie z. B. beim Benzaldehyd, die Aldehydgruppe aromatisch gebunden ist. Nicht dagegen reagieren Formaldehyd, Acetaldehyd, Önanthaldehyd, Zimmtaldehyd, Cuminaldehyd. Die Verbindungsfähigkeit ist ebenfals in hohem Grade von der räumlichen Anordnung des Aldehydmoleküls abhängig. Durch Ersatz von o-Wasserstoffatomen durch andere Radikale wird die Verbindungsfähigkeit aufgehoben, nicht dagegen durch Ersatz der p-Wasserstoffatome. So reagiert Anisaldehyd unter beträchtlicher Wärmeentw. sehr leicht, nicht aber Salicylaldehyd. Die Aldehyde weichen von den Ketonen darin ab, dafs die Reaktionsfähigkeit schon bei Ersatz nur eines o-Wasserstoffs aufhört, ferner nicht nur von der Stellung, sondern auch der chemischen Natur der Substituenten abhängt. Die Nitrobenzaldehyde reagieren nicht, ebenso nicht Benzoylchlorid und Benzoyläthylacetat, während nach KLAGES Phenyläthylketon leicht reagiert. Beim Schütteln von Orthophosphors. und Methylbenzoat erstarrt das Gemisch in kurzer Zeit zu einem farblosen krystallinischen Körper, namentlich wenn man einen schon fertigen Krystall einträgt. Die höheren Ester der Benzoësäure reagieren dagegen nicht mehr, was wieder eine Abweichung gegenüber den Ketonen darstellt.

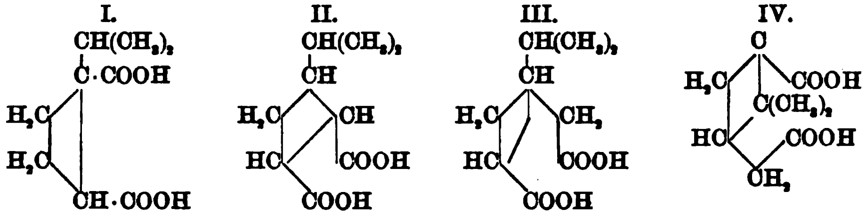
Die Aktivität der aromatischen Aldehyde, Ketone und Ester zu Phosphors. ist nur durch die aromatisch gebundene Carbonylgruppe bedingt. Wenn auch Benzylalkohol mit Phosphors. unter erheblicher Erwärmung eine ölige, sehr beständige Verb. abscheidet, so liegt hier vermutlich ein Ester der Phosphors. vor. (Chem.-Ztg. **24**. 367—68. 2/5. Chem. Labor. der Hochschule zu Sofia.) WOY.

Emil Fromm, *Über Sadebaumöl (Oleum Sabinae).* Für die Fortführung der früheren Verss. (Ber. Dtsch chem. Ges. **31**. 2025; C. **98**. II. 786) wurde ein von SCHIMMEL & Co. bezogenes Öl verwendet, das mit der nötigen Menge KOH und so viel A., als zur Erzielung einer klaren Lsg. erforderlich war, 20 Min. gekocht wurde.

Das Verseifungsprod. gab an Wasserdampf das Terpen, ferner Sabinol und Cadinen ab, während die SS. als K-Salze und nur mäßige Mengen eines braunen Harzes zurückblieben. Die Arbeit gliedert sich in drei Teile:

I. Das Terpen. Die Ansicht von GILDEMEISTER u. HOFFMANN (Die ätherischen Öle, Berlin 1899), daß Sadebaumöl nur geringe Mengen unter 175° sdd. Prodd. enthält, trifft nicht zu. Die Fraktionierung des 850 g betragenden Dampfdestillats aus 1 kg Öl ergab 300 g unter 175° sdd. Prodd., aus welchen durch sehr häufige Dest., zuletzt über Na, ein bei 158° sd. *Terpen*, $C_{10}H_{16}$, dessen Identifizierung noch nicht gelungen ist, gewonnen wurde.

II. Mit **W. Lischke**, Sabinol und α-Tanacetogendicarbonsäure, deren Abbau und Konstitution. Das *Sabinol*, $C_{10}H_{15}\cdot OH$, läßt sich mit neutraler $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte, wie l. c. bereits angegeben ist, quantitativ zur *α-Tanacetogendicarbonsäure*, $C_9H_{14}O_4$, oxydieren, welche SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3348; C. **93**. I. 96) durch Einw. von Br + NaOH auf Tanacetketocarbonsäure zuerst erhalten hat. Berücksichtigt man, die Bildungsweise der S., ihre Eig., mit Essigsäureanhydrid ein beständiges inneres Anhydrid u. in der Kalkschmelze Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure) zu geben, so kommen für dieselbe vier Formeln in Betracht: I. ist die von SEMMLER l. c. aufgestellte, II. wurde von TIEMANN und SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 431; C. **97**. I. 706) vorgeschlagen, III. leitet sich von der neuen Tanacetonformel SEMMLER's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 277; C. **1900**. I. 544) ab, u. IV. entspricht der Tanaceton-(Thujon-)Formel von G. WAGNER



und ERTSCHIKOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 885; C. **96**. I. 1067). — Erhitzt man α-Tanacetogendicarbonsäure über 200°, so spaltet sie 1 Mol.-Gew. CO_2 ab und giebt ein Gemenge zweier isomerer Verbb. $C_8H_{14}O_2$, welches durch Soda und Barytwasser in eine einbasische S. und in ein Lakton zerlegt werden kann. Daß bei der einbasichen S. $C_8H_{14}O_2$ nicht nur die Absprengung einer Carboxylgruppe, sondern auch gleichzeitig die Verschiebung einer Bindung stattgefunden hat, folgt daraus, daß die erhaltene Monocarbonsäure bei der Kalischmelze keine Pimelinsäure mehr giebt u. durch ihr Verh. gegen $KMnO_4$ als ungesättigt charakterisiert werden konnte. Zwei ungesättigte SS. $C_8H_{14}O_2$ — die β,γ- u. α,β-Isoktensäure — sind von FITTIG und WEIL (LIEBIG's Ann. **283**. 279; C. **95**. I. 268) beschrieben worden; mit der ersteren derselben stimmt der Kp. der S. aus α-Tanacetogendicarbonsäure überein, doch zeigte die Oxydation mit k. 5%ig. $KMnO_4$-Lsg., welche neben wenig Oxalsäure, flüchtigen SS. und einer öligen S., in der Hauptsache Bernsteinsäure ergab, daß Identität nicht vorhanden ist. Durch den Nachweis der Bernsteinsäure, mithin einer Kette $HOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\vdots$, das Vorliegen einer Äthylenbindung und die Herübernahme der Gruppe $C(CH_3)_2$ aus der Tanacetogendicarbonsäure ergeben sich für die neue S. $C_8H_{14}O_2$ nur die Formeln V. und VI. Um zwischen beiden entscheiden zu

$$\text{V.}\quad HOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)_2.$$
$$\text{VI.}\quad HOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CH(CH_3)_2.$$

können, wurde in den flüchtigen und öligen Nebenprodd. der Darstellung u. in der

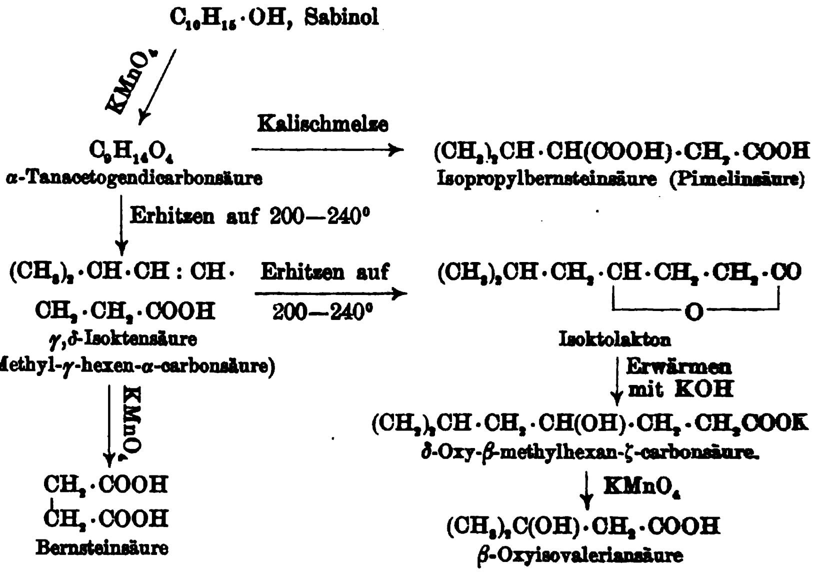
Kalischmelze der S. nach Oxyisobuttersäure, $(CH_3)_2C(OH)\cdot COOH$, gesucht, ohne dafs jedoch die An- oder Abwesenheit derselben mit Sicherheit hätte dargethan werden können. — Erfolgreicher in dieser Hinsicht gestaltete sich die Untersuchung des Laktons, $C_9H_{14}O_2$. Dieses liefs sich durch Kochen mit Barytwasser in die zugehörige Oxysäure, $C_9H_{16}O_3$, überführen. Da nun FITTIG mit seinen Schülern, speziell mit GEISLER (LIEBIG's Ann. **208**. 42), gezeigt hat, dafs ungesättigte SS., deren γ-Kohlenstoffatom doppelt gebunden ist, durch Dest. in die isomeren Laktone übergehen, so lag die Vermutung nahe, dafs auch hier das Lakton aus der isomeren ungesättigten S. hervorgegangen sei. Unter der Voraussetzung, dafs ein γ-Lakton vorliege, waren aus den Formeln V. u. VI. der ungesättigten S. für das Lakton die Formeln VII.

VII. $CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (CO und CH durch O verbunden). VIII. $CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$ (CO und C durch O verbunden).

und VIII. und für die Oxysäure mithin die Formeln IX. und X. abzuleiten. — Ein

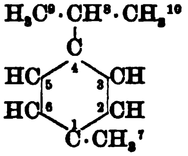
IX. $HOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.
X. $HOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$.

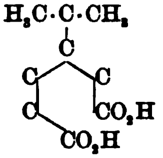
Lakton der Formel VII. und das Ba-Salz der Oxysäure IX. haben FITTIG und SCHNEEGANS (LIEBIG's Ann. **255**. 106; C. **90**. I. 422) aus Bromisoktylsäure gewonnen, jedoch nicht so scharf charakterisiert, dafs mit Hilfe ihrer Angaben eine zuverlässige Identifizierung möglich gewesen wäre. Zur Sicherstellung seiner Formel wurde das Lakton in alkal. Lsg. mit $KMnO_4$ oxydiert; hierbei bildete sich als Hauptprod. eine S. $C_5H_{10}O_3$, welche sich als identisch erwies mit der β-Oxyisovaleriansäure, $HOOC\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$, von M. u. A. SAYTZEW LIEBIG's Ann. **185**. 163). Durch dieses Ergebnis werden die Formeln IX. der Oxysäure, VII. des Laktons und V. der ungesättigten S. fest begründet. — Die folgende Tabelle giebt eine Übersicht über die bisher in Betracht gekommenen Rkk. und Verbb.:

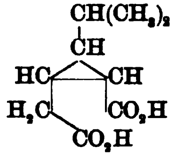


Für die weitere Aufklärung der α-Tanacetogendicarbonsäure ist es von Wichtigkeit geworden, dafs dieser Alkohol durch wasserentziehende Mittel, ja schon bei

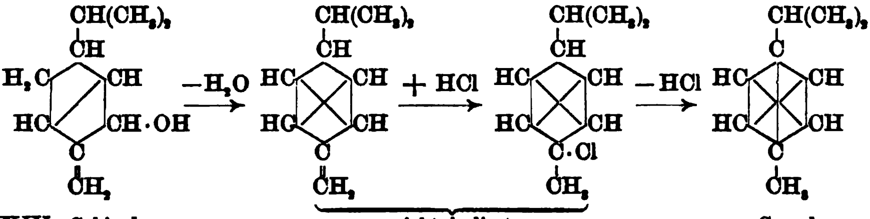
kurzem Erhitzen mit 10%ig. alkoh. Salzsäure, leicht und glatt in p-Cymol (XI.) übergeht. Hieraus folgt zunächst, dafs das bei der Oxydation des Sabinols zur *α*-Tanacetogendicarbonsäure abgespaltene, exponierte C-Atom (No. 7) zur Isopropylgruppe in p-Stellung, bezw. in einer Stellung haften mufs, die leicht in letztere übergeht. Im Sabinol mufs also das Kohlenstoffskelett des p-Cymols schon enthalten sein u. sich auch, bis auf das abgesprengte 7. C-Atom in der *α*-Tanacetogendicarbonsäure wiederfinden. Da ferner die Isopropylgruppe in allen Umwandlungen bis zur Oxyisovaleriansäure erhalten bleibt, so kann nach Loslsg. des einzelnen, p-ständigen C-Atoms die B. einer Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ nur durch Aufspaltung des Ringes erklärt werden. Ob diese Aufspaltung nun zwischen den C-Atomen 1,2 oder 1,6 stattfindet, als Skelett der Tanacetogendicarbonsäure ergiebt sich immer die Gruppierung XII. Für die Anfügung der H-Atome und die Einzeichnung der fehlenden Bindung in letzteres ist nun Folgendes zu berücksichtigen: Die Dicarbonsäure giebt ein beständiges inneres Anhydrid, dürfte also die beiden Carboxylgruppen in der Bernsteinsäure- oder Glutarsäurestellung zu einander enthalten — eine Bedingung, die Formel IV. nicht erfüllt. Formel III. ist zu verwerfen, weil sie die Umwandlung der S. in die *γ,δ*-Isoktylensäure (V.) nicht erklärt. Aus den Formeln XIII. und II.

XI. 

XII. 

XIII. 

läfst sich dagegen, nach Abspaltung von CO_2 und einfacher Bindungsverschiebung, die B. letztgenannter S. ungezwungen ableiten; vielleicht verdient von diesen beiden die Formel II., welche, wie eingangs erwähnt, auch von Tiemann u. Semmler für die richtige gehalten wurde, deshalb den Vorzug, weil sich aus ihr für das Sabinol ungezwungen die Formel XIV. ergiebt, welche den Übergang dieses Alkohols in p-Cymol unter der Einw. der Salzsäure wie folgt:



XIV. Sabinol — nicht isoliert — p-Cymol

gut erklären würde.

Experimenteller Teil. Für die *Darst. des Sabinols* destilliert man aus den mit Dampf flüchtigen Bestandteilen des verseiften Sadebaumöles alles bis 195° Übergehende ab, reinigt dann den Rückstand durch wiederholte Dampfdestillationen von hochsdd. Substanzen und erhält schliefslich durch Fraktionieren das Sabinol völlig rein vom Kp. 208°. — Zur Überführung desselben in *α-Tanacetogendicarbonsäure* schüttelt man mit k. 5%ig. $KMnO_4$-Lsg., entfärbt mit SO_2, säuert mit Schwefelsäure an, bringt den ausfallenden Braunstein mit SO_2 in Lsg., äthert aus, fraktioniert den Ätherrückstand, krystallisiert aus W. um und trocknet zunächst im Vakuum, dann bei 100°. Die so gewonnene, bei 141° schm. S. wird zur CO_2-Abspaltung auf 200 bis 240° erhitzt; dem destillierten Rückstand entzieht man mit Soda die *γ,δ-Isokten-*

säure (ε-Methyl-γ-hexen-α-carbonsäure; in W. unl. Fl.; Kp. 231—233°), befreit das hinterbleibende Öl mittels verd. Barytlsg. von den letzten Spuren S. und fraktioniert. Das *Isoktolakton* ging als farblose Fl. bei 227—228° über und liefs sich durch Kochen mit Ätzbaryt in das Ba-Salz der *δ-Oxy-β-methylhexen-ζ-carbonsäure* umwandeln. Nach der Oxydation der γ,δ-Isoktensäure mit k. 5%ig. $KMnO_4$-Lsg. wurde die Fl. mit SO_2 entfärbt, mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand schied bei längerem Stehen Krystalle von *Bernsteinsäure* ab; neutralisierte man ihn nicht völlig und fällte die noch saure Lsg. mit $CaCl_2$, so entstand ein Nd. von *oxalsaurem Ca;* das Filtrat von letzterem schied, auf Zusatz von A. nach genauer Neutralisation, die charakteristischen Nadeln des bernsteinsauren Calciums, $C_4H_4O_4Ca + 5H_2O$, ab. Der Versuch, in dem von Bernsteinsäure und Oxalsäure befreiten Säurerest *β-Oxyisobuttersäure* in Form ihrer Zinksalzes nachzuweisen, gab kein völlig sicheres Resultat. — Die Kalischmelze der Isoktensäure lieferte ein Gemisch flüchtiger Fettsäuren; ob in diesem *Isobuttersäure* vorhanden war, liefs sich nicht mit Bestimmtheit ermitteln. — Die Kalischmelze des Isoktolaktons wurde vergeblich auf Malonsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure untersucht; dagegen gab die Oxydation des in Normalkali aufgenommenen Laktons mit $KMnO_4$ in der Kälte reichliche Menge von *β-Oxyisovaleriansäure*, die in Form des Salzes $(C_5H_9O_3)_2Ca + 5H_2O$ analysiert wurde. — Zur Gewinnung des *p-Cymols* aus Sabinol erhitzt man kurze Zeit mit 10%ig. alkoh. Salzsäure. Bei der Verfütterung des Alkohols an Kaninchen erhielt Hildebrandt ebenfalls p-Cymol, und zwar liefs sich hier der KW-stoff als Glykuronsäurepaarling im Harn der Tiere nachweisen. Verfüttert man p-Cymol selbst, so enthält der Kaninchenharn *p-Cuminsäure*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$.

III. Die Säuren. Dieser Teil der Unters. ist noch nicht abgeschlossen. Das von dampfflüchtigen Körpern und Harz befreite Verseifungsprod. des Sadebaumöles scheint im wesentlichen zwei SS. zu enthalten, deren Formeln jedoch noch mit allem Vorbehalt gegeben werden: Eine flüssige *zweibasische Säure*, $C_{20}H_{38}O_5$, die bei 255° sd. und durch ein swl. Mg-Salz charakterisiert ist, und eine aus W. oder A. krystallisierende *dreibasische Säure*, $C_{14}H_{18}O_8$, welche bei 181° schm. und bei etwa 260° siedet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1191—1211. 14/5. [April] Mediz. Abteil. d. Univ.-Lab. Freiburg i. B.) Stelzner.

Hooper Albert Dickinson Jowett, *Ein neues Glucosid aus Weidenrinde.* (J. Chem. Soc. London **77**. 707—12. — C. **1900**. I. 1102. The Wellcome Chemical Research Laboratory.) Posner.

Francis R. Japp und **James Moir**, *Konstitution des Amarins, seiner vermeintlichen Dialkyl- und Diacylderivate u. des Isoamarins.* (Kurze Reff. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 134. 201 u. 548.) *Dibenzylamaroniumchlorid* entsteht, wenn man eine Lsg. von 50 g Amarin und 30 g Benzylchlorid in 150 ccm A. 12 Stunden lang kocht. — Nitrat, $C_{21}H_{17}(C_7H_7)_2N_2NO_3$. Krystallisiert aus Bzl. in dünnen, rechtwinkligen Blättern. F. 157—158°; ll. in A. — Acetat. Schiefe Prismen. F. unscharf 134°. *Dibenzylamarin (Benzoyl-s-dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin)* bildet folgende Salze: Chlorhydrat, $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2HCl$. Farblose Prismen. F. 188°; ll. in A.; wl. in W. — Chloroplatinat, $[C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2]_2 \cdot H_2PtCl_6$. Orangefarbige, mikroskopische Nadeln. F. 195,5°. — Nitrat. Rosetten von dicken Prismen aus A. + Ä. F. 174°. Vom *Benzoylbenzyl-i-diphenyläthylendiamin* werden noch folgende Salze beschrieben: Chlorhydrat. Mikrokrystallinisches Pulver. F. 256—258°. — Jodhydrat, $C_{28}H_{26}ON_2HJ$. F. 217°. Für das *Benzoylamarin* von Claus u. Scherbel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 3081) wird folgende bequemere Darst. angegeben. Kalte benzolische Lsgg. von 10 g Amarin u. 2,3 g Benzoylchlorid werden schnell gemischt und die vom Nd. abfiltrierte Benzollsg. verdunstet. Das sog. *Dibenzoylamarin* von Claus u. Scherbel, das sich, wie im kurzen Ref. (S. 135) erwähnt, als *s-Dibenzoyl-*

i-diphenyläthylendiamin erwies, entsteht nach allen vier folgenden Methoden: 1. Hydrolyse des Benzolamarins. — 2. Einw. von Benzoylchlorid auf Amarin in alkoh. Lsg. — 3. Zers. des Additionsprod. (Benzoylamarinbenzoylchlorid + Amarinchlorhydrat) mit A. — 4. Aus i-Diphenyläthylendiamin mit Benzoylchlorid. Die Verb. läfst sich krystallinisch erhalten, wenn man sie in sd. Phenol löst u. die Lsg. in A. giefst.

Zur Darst. von *Isoamarin* geben die Vff. verschiedene neue Methoden. Die einfachste ist die folgende: Salzsaures Amarin wird in einer Atmosphäre von Salzsäuregas 5 Min. auf 340° erhitzt. Die geschmolzene Substanz wird in A. gel. und so lange vorsichtig mit Ä. versetzt, als noch krystallinisches Amarinchlorhydrat ausfällt. Sobald sich eine ölige Ausscheidung (Isoamarinchlorhydrat) zeigt, wird filtriert und verdampft. Es hinterbleibt fast reines Isoamarinchlorhydrat.

Löst man Diphenyläthylendiamin vom F. 120—121° in Salzsäure und versetzt unter Eiskühlung mit überschüssiger Natriumnitritlsg., so entsteht *Hydrobenzoin*. Durch Verwendung einer geringeren Menge Natriumnitrit (0,75 g auf 2 g Diphenyläthylendiamin) läfst sich als Zwischenprodukt *Isodiphenylhydroxäthylamin*, $C_6H_5 \cdot CHOH—CHNH_2 \cdot C_6H_5$, isolieren. Demnach hat das r-Diphenyläthylendiamin vom F. 90—92° und Isohydrobenzoin, dagegen i-Diphenyläthylendiamin vom F. 120—121° und Hydrobenzoin korrespondierende Konfiguration. (J. Chem. Soc. London **77**. 608—45. Mai. Chem. Departement. Univ. of Aberdeen.) Posner.

A. Pinner, *Über Pyridincarbonsäuren.* Aus Rohmaterial zur Darst. der Pyridincarbonsäuren dienten 12 Proben zu je 150 g von Pyridinbasen, die aus Steinkohlenteer gewonnen waren, und deren Hauptkpp. zwischen 128° und 148° lagen. Die Oxydation der Öle geschah nach folgendem Verf., das von dem von Weidel für die Basen des Knochenöles ausgearbeiteten etwas abweicht. 150 g Base wurden in eine sd. Lsg. von 540 g $KMnO_4$ in 13 l W. langsam eingetragen und bis zur Entfärbung gekocht; die vom Braunstein abfiltrierte Fl. wurde durch Dest. von unangegriffenen Basen befreit, mit Schwefelsäure nicht völlig neutralisiert, auf 300 bis 400 ccm eingedampft, nunmehr genau neutralisiert und eingeengt, bis ein erheblicher Teil des K-Sulfats auskrystallisierte. Durch Mischen der abgegossenen Lsg. mit der dreifachen Menge A. wurde der Rest des Salzes entfernt und hierauf das Filtrat zur Trockne verdampft. Es hinterblieben im Durchschnitt 210 g K-Salze, die in der 1 $^1/_2$ fachen Menge W. gel. und bei 70° mit Kupferacetat fraktioniert gefällt wurden. Hierbei scheidet sich pikolinsaures Cu in violetten, in h. W. sll. Blättchen zuerst ab, während die Salze der β- und γ-Pyridincarbonsäure, die in blauen oder grünblauen, kurzen, dicken, auch in sd. W. völlig unl. Prismen ausfallen, gemischt mit dem Salz der α-Methylpyridin-α'-carbonsäure, sich in den späteren Ndd. ansammeln, und α,α'-pyridindicarbonsaures Cu in Lsg. bleibt. — Die Kupfersalze werden in sd. W. suspendiert und durch H_2S zerlegt; beim Eindampfen der Filtrate ist zu berücksichtigen, dafs die Pyridincarbonsäuren mit Wasserdampf etwas flüchtig sind. — Die *Pikolinsäure*, $C_5H_4N(COOH)^\alpha$, wird aus Bzl. in durchsichtigen, glänzenden, harten Krystallen rein erhalten. — Die β- und γ-Carbonsäure (*Nikotinsäure* u. *Isonikotinsäure*) werden durch A. getrennt, in welchem die letztere unl. ist. — In den alkoh. Mutterlaugen bleibt die *α-Methylpyridin-α'-carbonsäure*, $CH_3 \cdot C_5H_3N \cdot COOH$, die auch in W. ll. ist, aber gut aus Bzl. krystallisiert (vgl. das folgende Ref.). — Zur Abscheidung der *α,α'-Pyridindicarbonsäure*, $C_5H_3N(COOH)_2$, eignet sich am besten das Salz $C_7H_4NO_4K$, $C_7H_5NO_4 + 3H_2O$, das in wl. glänzenden Nadeln ausfällt, wenn man das neutrale K-Salz in der 3-fachen Menge k. W l. und die Hälfte seines Gewichtes konz. Salzsäure hinzugefügt.

Bezüglich der Mengenverhältnisse der einzelnen Basen in dem verwendeten Material hat sich ergeben, dafs die Fraktion 128—134° ha[illegible] [illegible]-Pikolin enthält und mithin zur Darst. der Pikolinsäure geeignet ist [illegible] Fraktion 137

bis 142° etwa gleiche Mengen β- und γ-Pikolin und sehr viel α-α'-Dimethylpyridin, neben nur wenig α-Pikolin, aufweist, und für die Gewinnung von Nikotinsäure und Isonikotinsäure brauchbar ist. — Die *Esterifizierung der SS.* gelingt durch Einleiten von HCl in sd. alkoh. Lsg. derselben, bis die zunächst ausfallenden Chlorhydrate wieder aufgel. sind. Die Ester sind ziemlich leicht, z. B. durch K-Carbonat, verseifbar; mit Essigester kondensieren sie sich in Ggw. von Na-Äthylat zu *Pyridoylessigestern*, deren Na-Salze, $C_5H_4N \cdot C(ONa) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, in W. und h. A. ll. sind und auf Zusatz von Essigsäure die freien Ester als Öle abscheiden, die auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar sind. Die Chlorhydrate der Ester sind viel leichter zers. als die Metallsalze. — Durch Umsetzung der letzteren mit Äthylenbromid hoffte der Vf., Bromäthylderivate der Formel $C_5H_4N \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, gewinnen u. aus diesen nach LIPP (LIEBIG's Ann. **289**. 173; C. **96**. I. 369) Pyrrolinderivate darstellen zu können, die für die Nikotinsynthese wichtig sein würden; bisher wurden jedoch bei der Einw. des Äthylenbromids nur sehr unerquickliche Prodd. erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1225—30. 14/5. [25/4.] Berlin.) STELZNER.

A. Pinner u. **J. Lewin**, *Über α-α'-Methylpyridincarbonsäure.* Die S., welche LADENBURG u. SCHOLTZE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1081; C. **1900**. I. 1103) neuerdings kurz beschrieben haben, erhielt der Vf. nach dem in vorstehendem Ref. geschilderten Verf. Sie krystallisierte aus Bzl. in glänzenden Nadeln vom F. 84—85°, die in W. u. A. äufserst ll. waren. — Chlorhydrat, $C_7H_7O_2N \cdot HCl$. Blätter, F. 138°; sll. in W., A. — Saures Sulfat, $C_7H_7O_2N \cdot H_2SO_4$. Glänzende, hexagonale Prismen; wl. in k. A. — Ba-Salz, $(C_7H_6O_2N)_2Ba$. Glänzende Blätter; ll. in w. W., unl. in A. — Das wl. Cu-Salz, $(C_7H_6O_2N)_2Cu$, krystallisiert aus h. verdd. Lsgg. mit $2H_2O$ in bläulichgrünen, zugespitzten Prismen, aus konzz. Fll. mit $1H_2O$ in blauen Tafeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1230—31. 14/5. [9/4.*] Berlin.) STELZNER.

D. Hardin, *Über die Bildungsreaktionen des Safranins.* Von NIETZKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 3163) ist bereits gezeigt worden, dafs primäre Monamine mit besetzter o-Stellung beim Zusammenoxydieren mit p-Diaminodiphenylamin keine Safranine geben. Der Vf. hat diese Rk. an einer grofsen Anzahl von Homologen des Anilins weiter verfolgt und dabei nachweisen können, dafs, wenn man äquimolekulare Mengen von Amin und Diamin anwendet, nicht nur die Stellung, sondern auch die Zahl der Methylgruppen im Kern des Monamins von Einflufs ist. Enthält das Monamin nur eine Methylgruppe, so ist deren relative Stellung zur NH_2-Gruppe gleichgültig; sind im Monamin zwei oder mehrere Methylgruppen vorhanden, so müssen, falls Safraninbildung möglich sein soll, folgende Bedingungen erfüllt sein: Eine Methylgruppe mufs sich zur NH_2-Gruppe in p-Stellung befinden; die anderen Methylgruppen müssen paarweise in p-Stellung zu einander stehen; ist die Zahl der Methylgruppen eine ungerade, so darf die übrigbleibende Gruppe jede beliebige, freie Stellung des Kerns besetzt halten. — Die Rk. selbst wurde wie folgt durchgeführt: Die neutrale 1%ige Lsg. des Monaminchlorhydrats und p-Diaminodiphenylaminsulfats wurde, unter Zusatz des halben Gewichtes der Basen an Oxalsäure, mit dem Doppelten des Basengewichtes an Braunstein (aus der berechneten Quantität $KMnO_4$) durch 4—6-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade oxydiert. Nach dem Abfiltrieren des Nd. wurde die rote oder violette Lsg. mit Soda versetzt, der Nd. beseitigt und aus dem Filtrat das Safranin mit Kochsalz gefällt. Die in wenig W. gel. Chloride wurden mittels Kalisalpeter in die Nitrate umgewandelt; letztere bildeten dann, nach mehrfachem Umkrystallisieren aus h. verd. Salpetersäure, grüne, metallisch glänzende Krystalle, die analysenrein waren.

Für den Fall, dafs man 1 Mol. p-Phenylendiamin mit 2 Mol. Monamin zusammenoxydiert, können nur Amine mit freier p-Stellung Safranine geben. Dem-

gemäfs gelang die Rk. hier mit Anilin, o- und m-Toluidin, nicht aber mit dem 1,2,4-Xylidin. — Es wurde ferner festgestellt, dafs 1,2,5- und 1,2,6-Xylidin bei gemeinschaftlicher Oxydation mit p-Phenylendiamin, *Indamine*, jedoch keine Safranine geben. Demnach erscheint die Annahme zulässig, dafs die primär entstehenden Indamine, analog den p-Chinonen, mit Monaminen *Anilinoindamine* bilden, die dann bei weiterer Oxydation in Safranine übergehen:

$$NH_2\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:NH + NH_2\cdot C_6H_5 = NH_2\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_3(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5 + H_2$$

$$NH_2\cdot C_6H_4\cdot N:\underset{\underset{C_6H_5}{HN<}}{C_6H_3}:NH + HCl + O = NH_2\cdot C_6H_3<\overset{N}{\underset{\underset{Cl\diagup\ \diagdown C_6H_5}{N}}{}}>C_6H_3\cdot NH_2 + H_2O.$$

Analog diesem Schema sollte sich auch die *Bildung der Safranine aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und der äquimolekularen Menge Monamin* in A., u. zwar wie folgt, erklären lassen:

$$HCl\cdot(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NO + C_6H_5\cdot NH_2 = HCl\cdot(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:NH + H_2O$$

$$HCl\cdot(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:NH + NH_2\cdot C_6H_5 + (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NO =$$

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_3<\overset{N}{\underset{\underset{H_5C_6\diagup\ \diagdown Cl}{N}}{}}>C_6H_3\cdot NH_2 + (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + H_2O.$$

Nach dieser Formulierung dürften alle diejenigen Monamine, welche im ersten Fall nicht die verlangte Rk. gaben, auch hier keine Safranine liefern. Diese Voraussetzung bestätigte sich jedoch nicht; zwar war mit p-Toluidin kein Safranin erhältlich, wohl aber mit 1,2,5-, 1,2,6- und 1,2,3-Xylidin. Die betreffenden Farbstoffe wurden wie folgt isoliert: Nach 3—4-stündigem Erwärmen wurden aus der violetten alkoh. Lsg. harzige Prodd. durch W. ausgefällt; die siedend heifs filtrierten Fll. wurden von A. befreit, mit Soda vermischt und nochmals filtriert; aus dem Filtrat wurden die Farbstoffe mit NaCl ausgesalzen u. in die Nitrate umgewandelt, welche sich aus warmem W. in grünlich-braunen, schwach metallglänzenden Nädelchen abschieden. — Die Safraninbildung kann also im eben geschilderten Fall nicht über die Indamine erfolgen, mufs vielmehr wie folgt verlaufen:

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NO + C_6H_5\cdot NH_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH_2\cdot$$

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot\underset{OH}{N}\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + NH_2\cdot C_6H_5 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot\underset{NH\cdot C_6H_5}{N}\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + H_2O$$

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot\underset{NH\cdot C_6H_5}{N}\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + HCl\cdot(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NO =$$

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_3<\overset{N}{\underset{\underset{H_5C_6\diagup\ \diagdown Cl}{N}}{}}>C_6H_3\cdot NH_2 + (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + H_2O.$$

Versucht man, die beiden ersten dieser drei Gleichungen durch die folgenden zu ersetzen:

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NO + H_2N\cdot C_6H_5 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5 + H_2O$$

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot NH_2\cdot HCl + O_2 =$$

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_3<\overset{N}{\underset{\underset{H_5C_6\diagup\ \diagdown Cl}{N}}{}}>C_6H_3\cdot NH_2 + 2H_2O$$

(Barbier, Vignon, Bull. Soc. Chim. Paris **48**. 772), so würde es sich nicht erklären lassen, warum p-Toluidin kein Safranin liefert.

Ein safraninähnliches Produkt bildet sich ferner, wenn man 1 Mol. Nitrosodimethylanilinchlorhydrat mit 1 Mol. *Dimethylanilin* 3—4 Stdn. in A. erwärmt. Die schmutzigbraune Fl. scheidet auf Zusatz von W. und NH_3 Harz ab; säuert man die nunmehr violette Lsg. stark an, so färbt sie sich intensiv blau und scheidet auf Zusatz von Sublimat ein $HgCl_2$-Doppelsalz in mikroskopischen, fast schwarzen, metallglänzenden Nädelchen ab, die in W. swl., in A. leichter l. sind. Die Base giebt mit Salzsäure und Salpetersäure in W. sll. Salze; sie löst sich in Salzsäure mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe und wird aus ihren Salzen durch k. Ätzalkalien, nicht aber durch NH_3 in Freiheit gesetzt. Es liegt mithin nicht das Bindschedler'sche Violett, $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3<^{N}_{N}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$, das sich ebenfalls hätte

$$\overset{\displaystyle (CH_3)_2N\cdot C_6H_3<^{N}_{N}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_2}{H_5C_6\diagup\quad\diagdown Cl}$$

bilden können, sondern das *p,p'-Tetramethyldiaminomethylphenylphenazonium* vor, dessen Entstehung folgende Gleichungen erläutern:

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NO + C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$$

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot \underset{OH}{\underset{|}{N}}\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + (CH_3)_2N\cdot C_6H_5, HCl =$$

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot \underset{C_6H_5\cdot N(CH_3)_2Cl}{\underset{|}{N}}\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + H_2O$$

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot \underset{C_6H_5\cdot N(CH_3)_2\cdot Cl}{\underset{|}{N}}\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + O =$$

$$\overset{\displaystyle (CH_3)_2N\cdot C_6H_3<^{N}_{N}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_2, HCl + CH_3\cdot OH.}{H_5C_6\diagup\quad\diagdown CH_3}$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1212—18. 14/5. [6/4.] Chemie-Schule. Mülhausen i. E.)

Stelzner.

Physiologische Chemie.

G. André, *Untersuchung über einige Umwandlungen, welche bei den im Dunkeln entwickelten Pflanzen stattfinden.* Vf. hat die Zus. des Samens von Mais und Lupinen ermittelt und mit der Zus. der während einer bestimmten Zeit im Dunkeln und der während derselben Zeit normaler Weise im Licht entwickelten Pflanze verglichen.

	Mais vom 24. Mai bis 3. Juli 1899			Lupinen vom 28. Juli bis 5. September 1899		
	Samen Gramme	Pflanzen im Dunkeln Gramme	Pflanzen im Licht Gramme	Samen Gramme	Pflanzen im Dunkeln Gramme	Pflanzen im Licht Gramme
Trockengewicht von 100 Stück . . .	38,53	59,53	22,83	36,32	73,64	20,90
Gesamtkohlenstoff .	17,15	24,18	9,47	17,78	32,85	8,41

	Mais vom 24. Mai bis 3. Juli 1899			Lupinen vom 28. Juli bis 5. September 1899		
	Samen Gramme	Pflanzen im Dunkeln Gramme	Pflanzen im Licht Gramme	Samen Gramme	Pflanzen im Dunkeln Gramme	Pflanzen im Licht Gramme
Gesamtstickstoff	0,59	0,76	0,65	2,15	2,23	6,17
Asparagin	0,25	0,35	0,41	1,51	—	1,93
Lösl. Amidstickstoff (incl. Asparagin)	0,08	0,30	0,35	1,29	—	1,73
Lösl. Kohlehydrate	0,63	3,85	1,13	—	—	} 1,88
Verzuckerbare Kohlehydrate	31,86	18,72	6,29	—	—	
Cellulose	1,15	14,66	4,05	2,11	—	2,71
Gesamtasche	0,67	9,10	3,17	1,19	7,20	1,92
SiO_2	0,0077	2,89	0,24	0,05	1,28	0,74
CaO	0,0034	0,92	0,33	0,12	0,95	0,14
H_3PO_4	0,47	1,02	0,44	0,58	1,00	0,56
K_2O	0,11	2,58	0,72	0,46	3,15	0,40

Vf. knüpft an diese Tabelle eine eingehendere Besprechung der erhaltenen Resultate. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1198—1201. [23/4.*].) HESSE.

James O'Sullivan, *Die Gegenwart von Invertase in einigen Pflanzen der Gramineen. I. Teil.* (J. Chem. Soc. London **77**. 691—96. — C. **1900**. I. 773.) POSNER.

P. Carles, *Über natürliche Pflanzengelees.* Die bisherigen Unterss. von FREMY, BERTRAND und MALÈVRE, sowie von DUCLAUX über das Wesen des Gelatinierens pflanzlicher Stoffe klären die Frage nach den Vorgängen nicht auf. Vf. glaubt nicht, wie DUCLAUX annimmt, dafs das hierbei in Betracht kommende Enzym, die Pektase, wirksamer wird, je höher sie erhitzt wird, und dafs erst bei einem gewissen Maximum der Temperatur ihre Wirkung zerstört wird. Die Pektase wird vielmehr durch das Erhitzen sofort getötet, sie spielt bei dem Zustandekommen der vegetabilischen Gelees keine Rolle mehr, und man mufs sich daher nach einem anderen Agens, welches die Hydrolyse des Pektins und seine Umwandlung entweder in Pektinsäure oder in Calciumpektat vollführt, umsehen. Dieses Agens kann nur die Wärme und die Ggw. von W. sein, wie man dies auch für die Invertierung der in W. gel. Saccharose durch Kochen annimmt. Bei der Entstehung der Pflanzengelees durch Kochen spielen die anwesenden SS. mit eine Rolle. Als Beispiel führt Vf. das Gelatinieren des Extraktes von Radix Ipekakuanhae an. (J. Pharm. Chim. [6] II. 463—65. [1/5.].) PROSKAUER.

V. Harlay, *Wirkt das Papain auf Pepsin und Pankreatin ein, oder wird es von diesen Fermenten zerstört?* Vf. hat diese Frage unter Verwendung der früher beschriebenen Rkk. (Tyrosinase von Russula delica, J. Pharm. Chim. [6] **9**. 225. 424; C. **99**. I. 850. 1217; **1900**. I. 676. 918) studiert. Das Pankreatin und das Papaïn zerstören sich gegenseitig nicht, sie addieren beide ihre Wirkung auf den zu verdauenden Eiweifskörper. Das Pepsin wirkt nicht merkbar auf das Papaïn ein, letzteres aber zerstört in neutraler oder schwach saurer Lsg. teilweise das Pepsin. (J. Pharm. Chim. [6] **11**. 466—69. [1/5.].) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. Ulpiani und **S. Condelli**, *Asymmetrie und Vitalismus.* Vff. referieren zunächst ausführlich über eine Polemik, die sich vor einiger Zeit vornehmlich in der englischen Zeitschrift „Nature“ abgespielt hat, mit dem Bemühen, diesen Streit über die Frage, ob ein Unterschied besteht zwischen der Chemie der toten Materie und der Chemie der lebenden Materie, aus dem Gebiete der Spekulation wieder in die Grenzen der exakten Naturwissenschaften zurückzuführen. — Bei einer sorgfältigen Wiederholung der Verss. von PERÉ (Ann. Inst. Pasteur **7**. 737; C. **94**. I. 411) über die B. der isomeren Milchsäuren, woraus zu folgern wäre, daſs die Sonne asymmetrisch wie die Bakterien wirken könne, da sie nach PERÉ im racemischen Molekül den rechtsdrehenden Teil vorwiegend angreifen soll, fanden Vff. dieselben durchaus nicht bestätigt. Auch die Mandelsäure, die von a-Basen, wie Strychnin und Cinchonin, leichter gespalten wird, als die Milchsäure, blieb im Sonnenlicht inaktiv. Die natürlichen Energiequellen, über die der Mensch thatsächlich verfügt, wie Wärme, Licht, Magnetismus, Elektrizität u. chemische Affinität, sind demnach symmetrisch. Betreffs der Wirkung der Mikroorganismen fanden Vff. bei einer Reihe von Verss. mit etwa 40 Bakterienarten auf die drei racemischen Verbb. Weinsäure, Milchsäure u. Alanin — letzteres wurde aus α-Brompropionsäureäthylester u. gasförmigem NH_3 bereitet — daſs Penicillium glaucum mit gröſserer Schnelligkeit die d-Weinsäure, die l-Milchsäure und das d-Alanin zerstört, daſs die Cholerabacillen zwar auch die d-Weinsäure, andererseits aber die d-Milchsäure und das l-Alanin verzehren. Aus dem vorliegenden noch zu dürftigen experimentellen Material weitgehende theoretische Schlüsse zu ziehen, halten Vff. für verfrüht. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 344—82. 2/5. [27/2.] Rom. Chem. Inst.) ROTH.

C. Ulpiani u. **S. Condelli**, *Gang der Spaltung eines racemischen Körpers durch Pilze.* Zur Aufklärung dieser noch streitigen Frage haben Vff. zunächst die Bedingungen festzustellen gesucht, welche am günstigsten sind für die Spaltung eines racemischen Körpers durch Pilze. — I. Einfluſs des Sauerstoffs. Im Vakuum entwickeln sich die Sporen wie z. B. die von Aspergillus niger nicht, ohne jedoch vernichtet zu werden. Das Zerstörungsvermögen dieses Pilzes ist indes energischer und gröſser bei Mangel an O als bei Ggw. gröſserer Mengen desselben, und ebenso ist auch der ökonomische Koeffizient (PFEFFER) gröſser bei mangelndem Sauerstoff. — II. Einfluſs des Lichtes. Die Sonne hindert fast ganz u. gar Leben und Aktivität der Pilze, wie z. B. von Penicillium glaucum. Verss. im diffusen Licht und schlieſslich im Dunkeln ergaben, daſs die Schnelligkeit der Zerstörungsfähigkeit zunimmt mit Abnahme der Lichtenergie. — III. Temperatur. Das Temperaturoptimum ist für die verschiedenen Pilze verschieden. Für Penicillium glaucum hört die Entwickelungsfähigkeit bei 35° auf, während Aspergillus niger bei dieser Temperatur sein Optimum hat. Unter gleichen Bedingungen entwickelt sich der Aspergillus weit schneller als Penicillium. Fernere Verss. erwiesen, daſs die Zerstörungsgeschwindigkeit gröſser ist bei höherer Temperatur. — IV. Konzentration und Acidität des Substrats. Verss. mit racemischer Weinsäure, Milchsäure, Mandelsäure und mit Alanin ergaben, daſs der Einfluſs der Konzentration und der Acidität des Substrats im allgemeinen verschieden ist für die verschiedenen Pilze und die verschiedenen Substanzen. So bevorzugt Penicillium glaucum stärkere Konzentration und schwächere Acidität, als Aspergillus niger. — V. Nährsalze. Die Pilze bedürfen zu ihrer Entw. nur sehr geringer Mengen von Salzen, wie sie z. B. schon im Glas sich finden. Darreichung von N, P, S, K und Mg halten Vff. für vorteilhaft.

Vff. berichten alsdann eingehend über ihre Verss., die sie in einer Lsg. von 120 g krystallisierter *racemischer Weinsäure* in 5 l destilliertem W., enthaltend 7 g NH_4NO_3, 4 g Kaliphosphat, 1 g Magnesiasulfat und 0,5 g Kaliumsulfat, mit Aspergillus niger angestellt haben, um den Gang der Spaltung eines racemischen Körpers durch den Pilz genau verfolgen zu können. Dabei ergab sich: I. In einer ersten Periode, die in dem speziellen von den Vff.'n untersuchten Falle bis zum 32. Tage ging, findet fast ausschliefslich Zerstörung der d-Weinsäure statt. — II. In einer zweiten Periode — vom 32. bis zum 65. Tage — vervollständigt sich die Zerstörung der d-Säure, gleichzeitig aber wird auch die l-Säure beträchtlich angegriffen, bis zu 27°/₀ der anfänglichen Menge. — III. In einer dritten Periode — vom 65. bis zum 123. Tage — wird der Gärungsprozefs sehr geschwächt; es verschwinden die letzten Spuren der d-Säure (0,031 g) und etwa 7°/₀ der anfänglichen l-Säure. — IV. Nach diesem Zeitpunkt wird die noch vorhandene l-Säure (65°/₀ der anfänglichen) nicht mehr merklich angegriffen, wenn auch der Pilz weiter lebt und sich unter anderen Bedingungen weiter entwickeln kann. — Nach PFEFFER entwickelt sich auch Penicillium glaucum nicht in der l-Weinsäure. (Gaz. chim ital. **30**. 382–94. 2/5. Rom. Chem. Inst.) ROTH.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Ed. Schaer, *Zur Frage der hygienischen Bedeutung der Nitrite im Trinkwasser.* Der Vf. ist mit L. SPIEGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 639; C. **1900**. I. 733) der Ansicht, dafs dem Nachweis von Nitriten weder im positiven, noch im negativen Sinne eine ausschlaggebende Bedeutung für die Wasserprüfung zukommt. — Anknüpfend an eine von ihm vor längerer Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1068; vgl. auch GRIESSMEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 835) publizierte Abhandlung weist er darauf hin, dafs das V. von Nitriten im Trinkwasser durch folgende Umstände verursacht sein kann: 1. Durch meteorologische Niederschläge, die regelmäfsig kleine Mengen Nitrite enthalten. — 2. Durch Reduktion von Nitraten, hervorgerufen durch Substanzen, die bei der Zers. u. Fäulnis tierischer u. pflanzlicher Materien, namentlich der Eiweifsstoffe, entstehen. — 3. Durch Reduktion von Nitraten durch fermentartige Körper, die sich in den Zellen speziell pflanzlicher Organismen und Mikroorganismen finden. — 4. Durch Bildung von Nitriten aus NH_3, z. B. durch die WINOGRADSKY'schen Bacillen. — Bei 3. und 4. kann es sich sowohl um pathogene, wie um unschädliche Organismen handeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1232—36. 14/5. [12/4.] Strafsburg i. E.) STELZNER.

A. Gärtner, *Eintritt von Kohlenoxyd in die Zimmerluft bei Benutzung von Gasöfen und Gasbadeöfen.* (Schlufs v. S. 1168.) Die weiteren Unterss., welche Vf. anstellte, zeigten, dafs, in Übereinstimmung mit den früher mitgeteilten Verss., Gasöfen und Gasbadeöfen ohne genügende Abführung der Verbrennungsprodd., wenn sie in kleinen Zimmern Verwendung finden, eine direkte naheliegende Lebensgefahr in sich schliefsen, die um so gröfser sein mufs, je kleiner der Raum, je geringer die Ventilation ist, und je unvollständiger und mangelhafter die Verbrennung vor sich geht. Die CO_2-Bestimmungen bewiesen, dafs CO_2 von den Verbrennungsgasen abgegeben wird, dafs dagegen in der kurzen Zeit des Badens das Badew. selbst keine nennenswerten Mengen von CO_2 abgiebt. Deshalb ist zu verlangen, dafs jeder Gasbadeofen an einen möglichst guten Kamin angeschlossen wird, dafs man die Thür des Badezimmers während der Bereitung des Bades offen hält. Einen vorzüglichen Warner besitzen wir in dem Verlöschen oder dem schlechten Brennen einer Petroleum- oder Kerzenflamme. Solange eine solche noch tadellos hell brennt, solange ist eine Gefahr nicht vorhanden.

Anhangsweise teilt Vf. Angaben und die Resultate eigener Verss. über das Verlöschen von Lichtern bei CO_2-Anhäufung und O-Mangel mit. Darnach verlöschen Stearinkerzen und kleine Küchenlampen bei 2,1% CO_2- und 16,5% O-Gehalt. Man hat dabei wohl zu unterscheiden zwischen dem „Verlöschungspunkt“ für offenes Licht, wenn die CO_2-Anreicherung auf Kosten des anwesenden O entstanden ist, und eines zweiten, wenn die CO_2-Anhäufung durch Hinzutritt fertiger CO_2 zu der vorhandenen Luft entsteht, wobei eine Verminderung des O nur infolge Verdrängens statt hat, dieser „Verlöschungspunkt“ befindet sich bei ca. 19,4% O und 7,4% CO_2. (J. f. Gasbel. **43**. 332—36. [28/4.] Hyg. Inst. Jena). PROSKAUER.

Klein (Referent) u. **A. Kirsten**, *Versuche, betreffend die Wiederherstellung der Verkäsungsfähigkeit erhitzter Milch durch Chlorcalciumzusatz.* (Schlufs v. S. 1170.) Weitere Versuche zeigten, dafs Quark und Sauermilch aus erhitzter Milch noch leichter oder doch wenigstens auf viel einfacherem Wege gewonnen werden können, als Labkäse. — Es folgt schliefslich eine Rekapitulation des Verf., durch welches bei den Verss. aus der hochgradig erhitzten Milch in allen Fällen normale Backsteinkäse gewonnen wurden: Frische Milch wurde durch Einstellen in sd. W. unter Umrühren auf 85° C. erhitzt und bei dieser Temperatur bis zu 90° volle 15 Minuten erhalten, hierauf auf 40° schnell abgekühlt. Unmittelbar vor dem Labzusatz wurde der Milch in bereitgehaltenen Mengen Käsefarbe, Chlorcalciumlsg. und Impfzusatz zugefügt. Als Käsefarbe diente eine Safranlsg. Zum Verkäsen von je 20 l Milch diente so viel $CaCl_2$, dafs die Menge CaO genau 5 g betrug. Die Labemenge war die gleiche, welche bei nicht erhitzter Milch behufs Verkäsens verwendet wird. Als Impfzusätze kamen in Anwendung 1. frische Magermilch, die vorher 1—2 Stunden lang auf 40° C. erwärmt war; 2. Magermilch, die, eben mit S. hergestellt, durch Rahmsäuerungskulturen versetzt worden war; 3. frische Vollmilch; 4. 7 Tage alter oder 1/4-reifer, ca. 3 Wochen alter Backsteinkäse. (Milch-Ztg. **29**. 258—59. [28/4.] Proskau.) PROSKAUER.

Aug. Lud. Frobenius, *Vanillin in Essigessenzen.* Die Veröffentlichung von STOCKY (S. 1170) veranlafst den Vf. zu der vorläufigen Mitteilung, dafs in der Frankfurter Essigessenz von Gebr. BIER, BIRKENFELD, neben Spuren eines Terpens auch ein Körper enthalten ist, wahrscheinlich Coniferin, der bei der Oxydation Vanillin liefert. (Chem.-Ztg. **24**. 369. 2/5.) WOY.

Georg Lebbin, *Über die Verteilung der Nährstoffe in den Hühnereiern.* 6 Mittel-Eier von Hühnern wurden der gemeinsamen Unters. unterworfen. Bei einem Gesamtgewicht von 303 g wogen die Schalen 33 g = 10,89%, die Dotter 93 g = 30,69%, das Weifsei 177 g = 58,42%.

Die mittlere Zus. eines Hühnereies war:

	Wasser	Eiweifsstoffe	Fett	Asche	Phosphorsäure	Eisen
Prozente des Eies .	65,19	11,76	10,30	0,93	0,28	—
Gramme im Gelbei .	25,55	3,22	0,04	0,06	0,06	0,0012
Gramme im Weifsei	7,37	2,70	5,16	0,22	0,22	0,0040

(Z. öffent. Ch. **6**. 148—49. 30/4. [17/4.] Berlin.) WOY.

F. Strohmer, *Der Zucker als Nährstoff.* Die Kohlehydrate müssen in der Nahrung bezüglich der Menge, besonders beim arbeitenden Menschen, vorwiegen. Unter ihnen kommen als Nährstoffe in erster Linie Stärke und Zucker in Betracht. Von diesen zerfällt der Rohrzucker sofort in seine gleichen Nährwert besitzenden

Komponenten und ist deshalb nahezu zur direkten Resorption befähigt. Die Muttermilch enthält im Mittel 2,3% Eiweifs, 3,8% Fett, 6,2% Milchzucker; letzterer bildet somit den Hauptbestandteil der Nährsubstanzen. Durch Verss. an einem 33 Tage alten Mädchen wies Vf. nach, dafs beim Ersatz der Muttermilch durch Kuhmilch der Zuckergehalt ebensogut durch Rohrzucker wie durch Milchzucker vervollständigt werden kann. Zu Ungunsten des letzteren sprach sogar, dafs die Kotentleerungen häufiger und der Kot wasserreicher war, als in den entsprechenden Rohrzuckerperioden. Der Zucker besitzt aufserdem die Eigenschaften eines Genufsmittels. Seine gröfste Bedeutung für die Ernährung erlangt aber der Zucker als Quelle der Muskelkraft des menschlichen Körpers. Wie von einer Reihe von Forschern bewiesen ist, ist der Zucker von allen Nährstoffen derjenige, welcher am leichtesten in Muskelarbeit umgewandelt werden kann. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **1900**. H. 3. BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 172—74. März. Wien. [Referent MACH].) HAEFCKE.

Agrikulturchemie.

E. **Wollny**, *Untersuchung über die Beeinflussung der Fruchtbarkeit der Ackererde mittels Schwefelkohlenstoff.* Vf. bespricht zunächst die über diesen Gegenstand bisher gemachten Erfahrungen und entwickelten Ansichten. Sodann beschreibt er seine eigenen, teils in Töpfen, teils in Freilandparzellen ausgeführten Verss., welche ihn zu folgenden Ergebnissen brachten: Die Einführung von Schwefelkohlenstoff in das Ackerland während der Vegetationszeit hat je nach der angewendeten Menge entweder eine vollständige Vernichtung des Pflanzenlebens oder eine vorübergehende Störung desselben, verbunden mit einer mehr oder weniger starken Depression der Produktion pflanzlicher Substanz zur Folge. Bei Anwendung des Schwefelkohlenstoffs einige Monate vor dem Anbau wird die Fruchtbarkeit des Bodens in einem meist beträchtlichen Grade gesteigert. Diese Wirkung erstreckt sich je nach der Menge des dem Erdreich zugeführten Schwefelkohlenstoffs auf eine oder mehrere Vegetationsperioden, worauf, wenn keine Düngung stattfand, ein bedeutender Rückgang der Erträge auf den imprägnierten Feldern in die Erscheinung tritt. Die bei der Zers. der organischen Stoffe und bei der Salpeterbildung in der Ackererde beteiligten niederen Organismen, sowie die Knöllchenbakterien der Leguminosen werden selbst bei Benutzung sehr grofser Mengen von Schwefelkohlenstoff nicht getötet, sondern nur in ihrer Thätigkeit jeweilig gehemmt, um dann später ihre Funktionen wieder vollständig aufzunehmen. Eine Erklärung für die günstigen Wirkungen, welche der Schwefelkohlenstoff unter den im Vorstehenden bezeichneten Bedingungen auf die Produktionsfähigkeit des Kulturlandes ausübt, ist zur Zeit noch nicht gefunden. An eine ausgedehnte Verwendung des Schwefelkohlenstoffs im grofsen landwirtschaftlichen Betriebe ist selbstverständlich bei dem hohen Preise desselben gar nicht zu denken. (Viertelj. d. Bayer. Landwirtschaftsrates **1898**. 319; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 146—50. [Referent NEUBAUER.].) HAEFCKE.

Johnson, **Britton** und **Jenkins**, *Vegetationsversuche zur Bestimmung der Wirksamkeit des organischen Stickstoffs in Düngemitteln.* Der für die Verss. benutzte Boden war ein sandiger Lehm, auf dem acht Jahre lang Mais ohne jede Düngung gebaut war. Als Versuchspflanze diente Hafer, gefolgt von Mohar. Aus den verschiedenen Düngemitteln wurden von den Pflanzen folgende Stickstoffmengen aufgenommen:

Art des Düngers	Von dem gedüngten Stickstoff wurden durch die Ernte wiedergewonnen Prozente	Ertrag an Stickstoff, wenn er bei Salpeterdüngung = 100 gesetzt wird
Natronsalpeter	102,5	100
Blutmehl	75,2	73,3
Fischmehl	65,5	63,9
Knochenmehl	17,2	16,7
Bone Tankaye	50,7	49,4
Hornmehl	70,0	68,3
Leinmehl	70,6	68,9
Baumwollsaatmehl	66,4	64,8
Ricinuskuchenmehl	66,2	64,6

Ferner prüften Verff. in demselben Boden an Mohar die Stickstoffwirkung von verschieden fein zerkleinertem Knochenmehl. Die Korngröfse der letzteren war: A) kleiner als 0,17 mm; B) zwischen 0,17 und 0,51 mm; C) zwischen 0,51 und 1,02 mm. Für Natronsalpeter = 100 war die Stickstoffwirkung von Baumwollsaatmehl = 57,9; von Knochenmehl A = 11,3; von Knochenmehl B = 8,5; von Knochenmehl C = 5,6. Vff. erklären dies schlechte Resultat mit einer allzu kurzen Vegetationsdauer. (Annual Rep. o. th. Connecticut Agr. Experim. Stat. **1897**. 257; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 152—53. [Referent Neubauer].) Haefcke.

C. Schreiber, *Beitrag zum Studium der Phosphate*. Vf. stellte Verss. an über die Ausnutzung der natürlichen Phosphate durch verschiedenartige Pflanzen. Neuerdings wurde von ihm auch Thomasschlacke in den Rahmen der Unterss. gezogen. Lupine und weifse Bohne lieferten weder mit Phosphorit, noch mit Thomasschlacke irgend einen Mehrertrag gegenüber einer Düngung ohne Phosphor. Vf. schliefst daraus, dafs diese Pflanzen, ebenso wie die Wicke, ein so grofses Auflösungsvermögen für die im Boden befindliche Mineralphosphorsäure besitzen, dafs sie aus diesem ihren Bedarf an derselben vollständig decken. Vf. kommt am Schlufs dieser Unterss. zu folgenden Resultaten: 1. Für die Cerealien, die eigentlichen Gramineen, den Tabak, den Lein, die Mohrrübe, die Zuckerrübe, die Kartoffel, die Mohar-Hirse, den Spörgel und den Mais ist von dem Gebrauche der Mineralphosphate vollständig abzuraten. — 2. Für die Serradella, den Inkarnatklee, sowie für den roten und weifsen Klee würde die Verwendung von Mineralphosphaten bei den augenblicklichen Handelspreisen sich nicht rentieren. — 3. Für den Hanf, die Cruciferen, die Erbse, die Wicke und den Buchweizen, hat die Düngung mit Mineralphosphat derartige Mehrerträge gegeben, dafs dieselbe mit Nutzen verwendet werden kann.

Weitere Unterss. stellte Vf. über die Wirkung der Mineralphosphate in verschiedenartigen Böden an. Als Versuchspflanze diente Hafer. Nur beim Torf ist auf sichere Wirkung der Düngung mit Mineralphosphaten zu rechnen.

Endlich untersuchte Vf. die Schädlichkeit des kohlens. Kalkes bei der Düngung mit Mineralphosphat und Thomasschlacke. In den Jahren 1896 und 1897 wurden nur Mineralphosphate verwendet. Versuchspflanze war Erbse. Im zweiten Jahre wurde keine neue Düngung gegeben. Im ersten Jahre trat überall eine hemmende Wirkung des Calciumcarbonats hervor; bei der gröfsten Gabe war dieselbe sehr erheblich und äufserte ihren Einflufs auch noch im nächsten Jahre. Im Jahre 18?? wurden zu Klee und Senf Mineralphosphat und Thomasmehl verwandt. Für Klee wurde durch die hohen Gaben von kohlens. Kalk die Wirkung des Mineralphosphats fast ganz aufgehoben, und auch beim Senf war ein starker Rückgang zu be-

merken. Die Wirkung des Thomasmehles wurde durch den kohlens. Kalk so gut wie gar nicht geschwächt. (Revue général agronomique; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29.** 162—64. März. [Referent WRAMPELMEYER].) HAEFCKE.

M. Zecchini, *Ein neuer Phosphatdünger. „Präpariertes Thonerdephosphat“.* Die vorliegende Unters. betrifft die Wirksamkeit des unter dem Namen „Präpariertes Thonerdephosphat“ im Handel erschienenen Phosphatdüngers. Derselbe enthält neben 25% Al_2O_3, 12% Fe_2O_3 und 12,6% Rückstand 42% P_2O_5, ist in heifser Soda oder Pottaschelsg. fast völlig l. und als ein wahrscheinlich natürliches, fein gemahlenes, neutrales oder basisches Eisenaluminiumphosphat zu betrachten. Saure u. neutrale Citronensäurelsg. lösen, wenn frisch bereitet, nur geringe Mengen, ältere, Kulturen von Penicillium enthaltend, bis zu 30% des Phosphats; noch höhere Zahlen giebt eine stark ammoniakalische Ammoniumcitratlsg., und Vf. zieht deshalb den Schlufs, dafs die üblichen Reagenzien zur Bestimmung der Wirksamkeit eines Phosphats schlecht gewählt sind, und dafs in dem vorliegenden Fall nur Kulturversuche zu einer richtigen Beurteilung führen können. (Chem. News **81.** 210—12. 4/5.) RUFF.

Georg Schuftan, *Über Melassefuttermittel mit Maiskeimen, resp. Malzkeimen.* Gröfsere Differenzen bei der Zuckerbestimmung in obigen Futtermitteln haben den Vf. veranlafst, Fehlerquellen nachzuforschen. Beim Mischen von Melasse genau bekannten Zuckergehaltes mit Mais- oder Malzkeimen ergab die alsbaldige Unters. des Mischprod. wechselnd Zu- oder Abnahme des in der Melasse eingebrachten Zuckers. Der schliefslich ermittelte Zuckergehalt blieb aber für mehrere Tage konstant.

Vf. weist nach, dafs Malz- und Maiskeime optisch aktive Substanzen enthalten, welche auch FEHLING'sche Lsg. reduzieren. Er glaubt, in ersteren Invertzucker, in letzteren hauptsächlich Rohrzucker annehmen zu können, ebenso die Ggw. eines Fermentes, welches in dem Melassegemisch sofort oder später eine Inversion und Zers. beim Lagern verursacht. Die Zers., welche mit einer absoluten Abnahme des Zuckergehaltes verbunden ist, ist nicht durch Gärung verursacht. (Z. öffent. Ch. **6.** 107—10. 30/3. [2/3.] Breslau.) WOY.

Lilienthal, *Fütterungsversuche mit Blutmelasse.* Die Blutmelasse der Kieler Blutmelassefabrik enthält 17—19% Proteïn, 2,3—3,5% Fett, 55—60% stickstofffreie Extraktstoffe. Hieraus berechnen sich die Futterwerteinheiten auf etwa 120; Hafer enthält deren etwa 84. Bei den Preisen von 7,30 M, bezw. 6,00 M stellt sich die Futterwerteinheit auf 8,7, bezw. 5,0 Pf. Bei den mit Pferden angestellten Fütterungsversuchen wurden 6 Pfund der täglich 12 Pfund betragenden Haferration durch 4 Pfund Blutmelasse ersetzt, wodurch eine jährliche Ersparnis von etwa 72 M pro Pferd erzielt wird. Die erhaltenen Resultate waren durchaus befriedigende: Das Futter wird gern von den Tieren genommen. Das bei starker Maisfütterung beobachtete leichte Schlaffwerden und starkes Schwitzen selbst bei geringer Anstrengung trat hier nicht ein. Der allgemeine Gesundheitszustand war ein guter. Kot und Harn werden normal entleert. Ganzer Hafer oder unverdaute Stärkemehlkörner waren im Kote nicht nachzuweisen; eben so wenig war eine Abnahme der Verdauungsenergie zu konstatieren. — Bei einem weiteren Versuche an Kühen wurden der täglichen Futterration 2 Pfund Blutmelasse zugelegt, was eine Mehrproduktion von 2 Litern Milch bewirkte. Ferner wurde die Futterration in der Weise verschoben, dafs statt der bisher gegebenen 4 Pfund Haferschrot 3 Pfund Blutfuttermehl gemischt wurden. Die Mehreinnahme pro Tier und Tag erhöhte sich so um 40 Pf. — Zu ihrer Verallgemeinerung bedürfen diese Versuche weiterer Beobachtungen. (Landw. Presse **1899.** Nr. 27; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29.** 166. März. Elmshorn [Referent ZIELSTORFF].) HAEFCKE.

B. Schulze, *Maiskeimmelasse als Futter für Milchvieh.* Das zu den Verss. verwendete Material bestand aus 52,5% Melasse und 47,5% Maisölkuchen. Seine Zus. war: 21,00 W.; 14,56 stickstoffhaltige Stoffe (in den Maiskeimen 9,50; in der Melasse 5,06); 3,79 Fett; 52,00 stickstofffreie Extraktstoffe (davon 25,30 Rohrzucker); 2,58 Rohfaser; 6,07 Asche. Die mit sechs Tieren der Niederungsrasse in vier Perioden ausgeführten Verss. brachten Vf. zu dem Schlufs, dafs die Maiskeimmelasse genau den gleichen Erfolg hatte, wie Futterrüben u. Weizenkleie. Da die beiden letzteren Futtermittel anerkannt gute Milchfuttermittel sind, so verdient die Maiskeimmelasse, ihnen gleichwertig erachtet zu werden. Vf. empfiehlt auf Grund seiner Berechnungen, in allen denjenigen Fällen die Verwendung von Maiskeimmelasse ins Auge zu fassen, in welchen Futterrüben entweder nicht vorhanden sind, oder eine Verwertung derselben zu 73 Pf. pro Zentner nicht als ausreichend erachtet wird. (Frühling's landw. Ztg. **1899**. 524; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 167—69. März. Breslau. [Referent Barnstein].) Haefcke.

Wilhelm Völtz, *Über den Futterwert der Abdeckereiprodukte (Kadavermehl).* Vf. verwendete für seine Versuche Kadavermehl nach System Otte und System Podewils hergestellt (C. **98**. I. 128). Ersteres entstammte der Abdeckerei in Altona; letzteres derjenigen in Hamburg. Das Altonaer Prod. war hell gefärbt und fast geruchlos, während das Hamburger dunkelbraune Farbe und einen unangenehmen Geruch besafs, und zwar in erster Linie, weil hier die sich beim Durchdämpfen des Rohmaterials bildende Leimbrühe mit den durchkochten Fleisch- u. Knochenmassen zusammen eingetrocknet war. Da vom Vf. als Versuchstiere Hunde verwendet wurden, erwuchsen bei den Verss. allerlei Schwierigkeiten. Hunde nehmen, wie dies auch bei Vf.'s Verss. der Fall war, das Prod. zum Teil nur ungern; namentlich aber tritt bei ihnen leicht nach dem Genufs des Tierkörpermehls Laxieren ein, insonderheit, wenn dem Prod. die Leimbrühe beigemengt ist. Vf. wollte durch seine Verss. durch Verfütterung möglichst grofser Mengen den diätetischen und wirtschaftlichen Wert der Präparate feststellen. Die Präparate wurden mit Schweineschmalz gemischt und dann gekocht. Der Vers. mit Hamburger Kadavermehl dauerte sieben Tage. Es konnten in dieser Zeit dem 11,5 kg schweren Versuchstiere nur 40,50 g N und 290,10 g Fett beigebracht werden, so dafs dasselbe nach Beendigung des Vers. 2,18 kg an Gewicht verloren hatte. Die ermittelten Ausnutzungskoeffizienten betrugen für N 78%, für Fett 97,56%. Bei dem Vers. mit dem Altonaer Prod., welcher 10 Tage dauerte, wurden 64,74 g N und 221,43 g Fett verzehrt. N wurde zu 61,19%, Fett zu 91,2% verdaut. Der Versuchshund, welcher 11,5 kg wog, verlor an Gewicht 3,11 kg. Vf. begründet die geringe Ausnutzung des N damit, dafs durch das Fabrikationsverf. die Eiweifskörper zum Teil in wl. Formen, teils in Albumosen umgewandelt seien, welch letztere nach den Verss. von Zuntz schlecht resorbiert werden.

Weitere Verss. stellte Vf. an, um die Verdaulichkeit und den diätetischen Wert der Kadavermehle gegenüber frischem Pferdefleisch festzustellen; fernerhin sollte durch die Stickstoffbestimmung im Harn der Eiweifszerfall, bezw. die Erhaltung u. Vermehrung des Eiweifsbestandes im Tierkörper ermittelt werden. Auch für diese Verss. wurden Hunde verwendet. Beim Pferdefleisch wurden 95,35% N u. 92,48% Fett verdaut. Angesetzt wurden 28,41% N entsprechend 518 g Fleisch. Beim Altonaer Kadavermehl wurden 61,4% N u. Fett verdaut. Angesetzt wurden 10,81% N, entsprechend 197 g Fleisch. Beim Hamburger Kadavermehl wurden 63,10% N u. 89,90% Fett verdaut. Angesetzt wurden 9,03% N, entsprechend 165 g Fleisch. Auf Grund der ermittelten Verdauungskoeffizienten und des Düngewertes berechnet Vf. für 1 kg verdaulicher Nährstoffe einen Preis von 18,06 Pf. im Hamburger, von 25,99 Pf. im Altonaer Kadavermehl, während dasselbe im Liebig'schen Fleischmehl 18,79 Pf. kostet. Vf. glaubt nicht, dafs die Kadavermehle neben dem Liebig'schen

Fleischmehl mit Erfolg als Futtermittel bestehen können. LEHMANN in Göttingen stellte Fütterungsversuche mit Kadavermehl an Schweinen an, bei denen die vorstehend erörterten, bei Hunden beobachteten Kalamitäten ausgeschlossen sind, und gelangte zu durchaus befriedigenden Resultaten. Er empfiehlt deshalb das Kadavermehl als Schweinemastfuttermittel. (Deutsche landw. Presse **1899**. Nr. 54 u. 56; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 169—71. März. Berlin. [Referent BARNSTEIN].) HAEFCKE.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. van der Bellen, *Beiträge zur Kenntnis des Asbestes.* Die Asbeste kann man in 2 Gruppen teilen, von denen die eine wenig oder gar kein Wasser enthält, die andere durchschnittlich 13%. Erstere enthält ca. 56% SiO_2, 17—23% MgO, 10—13% CaO, bis 3% W. Die zweite Gruppe hat 40—43% SiO_2, 30—43% MgO, sehr wenig CaO und 12—14% W. Vf. hat je einen Vertreter dieser Gruppen auf Feuerfestigkeit und Verhalten gegen S. geprüft:

	Wasserfreier Asbest	Wasserhaltiger Asbest
Molekulare Zusammensetzung	4—5 SiO_2(3 MgO + Fe_2O_3 + Al_2O_3 + K_2O)H_2O	$2SiO_2 \cdot 3MgO \cdot 2H_2O$
Verhältnis der Säuren zur Base	1,403	0,660
Verhältnis der Basen zur Säure	0,608	1,550
Schmelzpunkt	1150°	1550—1570° C.
Löslichkeit in Salzsäure . . .	5%	57%

Die erste Asbestsorte schmolz bei Segerkegel l., die zweite bei Kegel 21—22. Der säureunl. Teil des wasserhaltigen Asbestes war fast reine SiO_2.

Vf. glaubt, dafs das verschiedene Verhalten der beiden Asbestsorten nicht nur auf dem verschieden grofsen Gehalte an SiO_2, sondern auch auf einer Verschiedenheit der chem. Struktur beruht. (Chem.-Ztg. **24**. 392—93. 9/5. St. Petersbg.) WOY.

V. Zunino, *Entwässerung des Gipses und Hydrierung des Anhydrits.* Um den Metamorphismus dieser beiden Mineralien aufzuklären, hat Vf. zunächst reines $CaSO_4$, das er durch Fällen einer Lsg. von reinem $CaCl_2$ mittels H_2SO_4 sich bereitet, entwässert. Dasselbe verliert bis 100° 28% seines W. und ist bei 188° völlig wasserfrei. Der weit kompaktere, weniger fein verteilte natürliche Gips dagegen verliert sein W. völlig wohl erst über 200°. Indessen findet bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen über 200° u. unter Druck neben der Entwässerung wieder eine Reabsorption des W. statt. Durch direkte Verss. konnte Vf. feststellen, dafs künstliches $CaSO_4$, durch Erhitzen auf 200° entwässert, bei 230° sein ganzes Krystallisationsw., bei 240° 75% des W., bei 250° 32% des W., bei 260° 11% des W. reabsorbiert, über 260° aber diese Reabsorptionsfähigkeit verliert, während der Selenit diese Eigenschaft erst bei 300° einbüfsen soll. — Vf. berichtet alsdann über die verschiedenen mineralogischen Synthesen von Gips und Anhydrit und ihre Umwandlungen ineinander, wie sie in der Natur vorkommen. Doch ist nicht völlig ausgeschlossen, dafs in der Natur sich der Anhydrit auch ohne Mitwirkung von Gips bilden kann, und letzterer ohne die des Anhydrits. (Gaz. chim. ital. **30**. 333—39. 2/5. [27/1.].) ROTH.

G. Lechartier, *Agronomische Karten des Kantons Redon. Kalk, Magnesia und Kali in verschiedenen Bodenarten des Kantons Redon.* Eine Anzahl aus dem Departement Ille-et-Vilaine herrührender, aus Granit, sowie denselben umgebenden präcamb-

rischen, unter- und mittelsilurischen Schiefern hervorgegangener Ackererden wurden in der landwirtschaftlichen Versuchsstation zu Rennes auf ihren Gehalt an denjenigen Basen, welche zur Pflanzenernährung dienen, geprüft. Folgende Mengen von solchen wurden, in ‰ des angewandten Bodens ausgedrückt, gefunden:

	Kalk			Magnesia			Kali		
	Minimum	Mittel	Maximum	Minimum	Mittel	Maximum	Minimum	Mittel	Maximum
Granit	0,23	0,65	1,35	0,16	0,84	1,50	2,64	3,44	4,20
Präcambrischer Schiefer .	Sp.	0,71	2,70	0,52	1,00	3,26	0,44	2,48—5,15	7,05
Armorikanischer Sandstein	0,02	1,08	3,10	0,17	0,93	3,65	0,79	2,68—3,53	4,49
Schiefer von Angers . . .	Sp.	0,58	2,03	0,19	1,35	3,97	0,99	2,34—4,19	4,96
Schiefer und Sandstein von Poligné.	Sp.	0,86	1,74	0,17	0,90	3,09	1,07	2,32—5,77	8,85
Alluvium	Sp.	0,83	1,41	0,53	1,60	3,14	—	—	—

Aus diesen Analysen geht hervor, dafs sämtliche Böden aufserordentlich kalkarm sind; dies gilt vor allen von altem Kulturland, während ungedüngtes Neuland 0,18 bis 0,99 ‰ Kalkerde enthält. In ertragfähigen Böden, welche mehr oder minder regelmäfsige Zugaben von gebranntem Kalk zu erhalten pflegen, steigt der Gehalt an solchem bis auf 2,7 ‰, während Felder, in denen nur 20—30 Hektoliter pro Hektar geerntet werden, 0,26—0,28, bez. 0,67—0,80 ‰ enthalten.

Wesentlich reicher sind sämtliche Böden an Magnesia und Kali, welches letztere bisher in den betreffenden ziemlich wiesenreichen Fluren in Form von künstlichen Düngemitteln noch keine Verwendung gefunden hat. Der N-Gehalt betrug 1,09 bis 1,35 ‰ und wird als normal bezeichnet. Der Humus nimmt infolge der Kultur keineswegs ab, denn seine Menge schwankt sowohl im Acker-, als im Neu- und Urland zwischen 14 und 53 ‰. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1163—66. [30/4.*].) Hazard.

A. Lacroix, *Quarzführende Granite und Syenite mit Ägirin, Arfvedsonit und Änigmatit aus Madagaskar.* Derartige Gesteine waren vor wenig Jahren fast unbekannt und sind noch jetzt petrographische Seltenheiten. 1. Von Ambongo, nahe der Westküste, 200 km SSO. von Majunga, kommt ein Granit, reich an Quarz, sowie Orthoklas u. Anorthit in mikroperthitischer Verwachsung mit Albit vor. Derselbe enthält grofse Ägirine, die gleichaltrig oder älter als der die Füllm. bildende Quarz u. ohne Änderung in der Auslöschung zonenweise blafsgelb bis tief blattgrün gefärbt sind. In einem anderen, weniger quarzreichen Gestein von miarolithischer Struktur bilden dunkelgrüne Ägirine, Arfvedsonite und dunkelbraune Änigmatite die Füllm., etwa noch vorhandene Lücken sind mit Quarz ausgefüllt. Der quarzführende Syenit von Ambohitsosy ist nach Vf. das erste Gestein, in dem Änigmatit als wesentlicher Gemengteil auftritt. — 2. In den Hügeln der Bai von Passandava an der Nordwestküste scheinen Syenite zu dominieren, quarzreiche granitische Gesteine aber zurückzutreten; dabei ist die Struktur körnig bis miarolithisch. Mit dem Ägirin sind blaue Amphibole der Arfvedsonitgruppe vergesellschaftet, in derartige gröfsere Krystalle sind Feldspäte oft poikilitisch eingewachsen. Im übrigen enthält das Gestein noch Zirkon, Titanit, Apatit, Pyrochlor. In seiner Begleitung treten Natrongesteine auf, von denen einige Nephelin führen. — 3. Im Mangorobecken an der Ostflanke des Ankaratramassivs findet sich ein miarolithisches, quarzarmes, aber albitreiches Gestein, in welchem grünlichbraune, barkevikitische Hornblende der

Ägirin begleitet. — Bei allen drei Vorkommnissen von Syenit fällt der Bestand an lediglich alkal. Feldspäten auf, weiter sind sie charakterisiert durch von ein oder mehreren Natronamphibolen begleiteten Ägirin; Quarz wird mitunter so reichlich, daſs Gesteine von der Art der Natrongranite bei Kristiania entstehen. Von den Nordmarkiten Brögger's, mit denen die Struktur übereinstimmt, unterscheiden sie sich durch den Glimmermangel und Ägirin als einzigen Pyroxen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1208—11. [30/4.*].) Hazard.

R. Nasini und **F. Anderlini**, *Bericht über die chemische Analyse der Wasser der königlichen Salinen und Bäder von Salsomaggiore.* (Vgl. S. 1078.) Die ausführliche Abhandlung enthält neben der eingehenden Beschreibung der von den Vff. bei der Unters. benutzten chemischen und spektralanalytischen Methoden in 6 Tabellen die von ihnen gefundenen, resp. nach verschiedenen Beziehungen umgerechneten Zahlen. In 1 l des stark salzigen, trüben, schwach sauren W., D^{16}_{4}. 1,120915, fanden sich:

Na	60,66194 g	Cl	108,86405 g
Li	0,12152 „	Br	0,26411 „
NH_4	0,21489 „	J	0,06050 „
Ca	5,71513 „	SO_4	0,31570 „
Sr	0,42780 „	HCO_3	0,04057 „
Mg	1,44840 „	B_4O_7	0,00887 „
Al	0,01194 „	SiO_3	0,02303 „
Fe	0,05167 „	Trockenrückstand bei 160°	178,87641 „
Mn	0,00262 „		

An Gasen enthält 1 l des W. bei 16°: 9,17 ccm Methan, 1,77 ccm Äthan, 0,20 ccm schwere KW-stoffe, 0,92 ccm Stickstoff, 0,07 ccm Sauerstoff, sowie 8,51 ccm Kohlensäureanhydrid. Entgegen den Angaben von Gibertini in seiner „Monographie der jodbromhaltigen Salzwasser von Salsomaggiore in der Provinz Parma" aus dem Jahre 1871 konnten Vff. nur Spuren von organischen Substanzen in dem analysierten W. nachweisen. Während aber Gibertini nur den hohen Jod- u. Bromgehalt des W. von Salsomaggiore hervorhob, weisen Vff. darauf hin, daſs dieses W. auch das lithium- und strontiumreichste W. der Welt ist und daher erhöhtes Interesse in chemischer, geologischer und therapeutischer Beziehung verdient. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 305—33. 2/5. [Dez. 1899.] Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) Roth.

F. Parmentier und **A. Hurion**, *Über die von den Quellen des Mont-Dore ausgesandten Gase.* Vff. fanden, daſs diese Gase nicht vollständig von KOH absorbiert wurden, sondern neben 99,50 % CO_2 noch 0,49 % N und 0,01 % Argon enthielten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1190—91. [30/4.*].) Hesse.

H. Causse, *Über die Gegenwart von Tyrosin in verdorbenen Brunnen.* Bei Anwendung der früher (S. 732 u. 877) beschriebenen Rk. auf das W. anderer Brunnen beobachtete Vf. eine gelbe Färbung des W. Das betreffende W. enthielt wenig oder gar kein Cystin, aber, wie die eingehendere Unters. zeigte, *Tyrosin.* Das Tyrosin wurde in Form einer Quecksilbercalciumverb. und durch die Ba-Verb. isoliert. Das Quecksilberreagens wurde in der Weise dargestellt, daſs 100 ccm Millon'sches Reagens (Gemisch von Quecksilbernitrat und -nitrit) mit 400 ccm einer gesättigten KNO_3-Lsg. und mit Quecksilberoxyd bis zur Sättigung (warm) versetzt wurden. Die erhaltene Lsg. ist frei von HNO_2. 25 l W. werden mit 250 ccm dieses Reagens versetzt. Der erhaltene Nd. ist eine Quecksilbercalciumverb. des Tyrosins von der Zus. $C_{18}H_{18}N_2O_2CaHg$. — Wird das W. mit Barytwasser behandelt, so entsteht ein weiſser Nd.

von Bariumtyrosinat. Das Tyrosin scheint in dem verdorbenen W. von Anfang an nicht vorhanden zu sein, denn die bei Einw. des Hg-Reagens entstehende Färbung vermehrt sich beim Entweichen des NH_3 und dem Klarwerden des W. Das Tyrosin bildet sich durch Oxydation einer Albuminoidsubstanz, welche vom Vf. ebenfalls isoliert wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1196—98. [23/4.*].) HESSE.

Analytische Chemie.

Francis Gano Benedict, *Absorptionsapparate für organische Elementaranalyse.* Vf. bespricht die bisher üblichen Absorptionsapp. u. ihre Mängel. Er empfiehlt den in Fig. 57 abgebildeten Apparat. Das erste U-Rohr dient zur Absorption des W. und enthält konz. Schwefelsäure. In den einen Schenkel des Rohres ist ein kleines Glasgefäfs eingestellt, das auf einem Stückchen Glasstab aufsteht, und das dazu dient, das tropfenförmig verdichtete W. aufzusammeln, damit durch die Schwefelsäure nur mit Feuchtigkeit gesättigte Gase hindurchgehen. Im anderen Schenkel

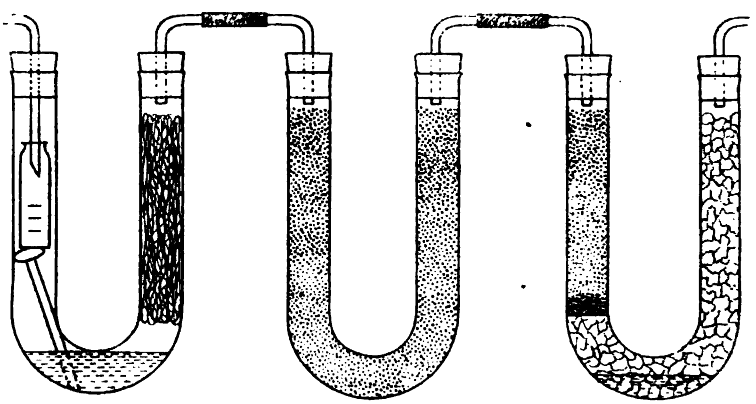


Fig. 57.

befindet sich ein Bausch Glaswolle, der mit Schwefelsäure durchtränkt ist und die letzten Spuren Feuchtigkeit festhält. Der App. soll sehr gut wirken. Zur Absorption der Kohlensäure dienen die beiden anderen U-Röhren, deren erstes ganz mit Natronkalk, deren zweites zu $^1/_3$ mit Natronkalk, zu $^2/_3$ aber mit Bimsstein gefüllt ist, der vorher mit konz. Schwefelsäure getränkt wurde, um etwa entweichende Feuchtigkeit festzuhalten. Ein geeigneter Natronkalk wird einfach erhalten, wenn man 1 kg Ätznatron in 750 ccm W. löst u. mit 1 kg fein pulverisiertem, gebranntem Kalk und fortwährendem Rühren versetzt. Das Prod. wird nach dem Erhärten zerkleinert und in geschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. Zur Reinigung der zur Verbrennung nötigen Luft oder des Sauerstoffs empfiehlt Verfasser den in Fig. 58 abgebildeten App. In einen gewöhnlichen Chlorcalciumturm wird ein Glasrohr eingestellt, das leicht durch die Einschnürung hindurch bis zum Boden geht und bis etwa 3 cm unter dem Stopfen des Turmes hinaufreicht. Um dasselbe herum wird die Einschnürung lose mit Glaswolle verstopft, das Rohr interimistisch mit einem an einem Glasstab befestigten Korke lose verstopft und der Raum um das Rohr herum bis etwa 1 cm unter dem oberen Rohrende mit feinkörnigem Natronkalk gefüllt. Dann wird der lose Stopfen entfernt, u. es kommt in dies Rohr hinein ein zweites, engeres Glasrohr, das durch die Bohrung des Verschlufsstopfens

des Turmes genau hindurchgeht und unten etwas verengt ist. Dies Rohr wird mit Bimsteinsstücken gefüllt, die dann mit konz. Schwefelsäure getränkt werden. In der Basis des Turmes läfst man so viel Schwefelsäure ansammeln, dafs das durch den unteren Tubus des Turmes gehende gebogenen Glasrohr eintaucht, und zieht dann das mit Bimssteinstücken gefüllte Glasrohr so hoch, dafs sein unteres Ende dicht über der Flüssigkeitsoberfläche mündet. Übrigens ist die Wirkungsweise des Trockenapparates aus der Zeichnung verständlich. (Amer. Chem. J. **23.** 323—34. April. Middletown. Conn.) Posner.

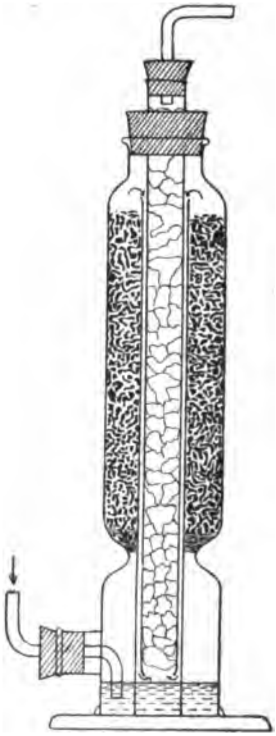


Fig. 58.

Francis Gano Benedict, *Die Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen.* Vf. bespricht die verschiedenen Möglichkeiten der B. von Sauerstoffverbb. des Stickstoffs bei der Verbrennung stickstoffhaltiger organischer Substanzen durch die ja, wie bekannt, leicht Fehler in den Verbrennungsresultaten hervorgerufen werden. Aus Amidoverbb. und solchen, die „unoxydierten Stickstoff" enthalten, ist die Gefahr der B. von Stickstoffverbb. nicht bedeutend, dagegen treten solche leicht bei der Verbrennung von Nitroverbb. auf. Vf. macht nun eine grofse Reihe von Verbrennungen der verschiedensten Substanzen, um nachzuweisen, wodurch die Mengen solcher Oxyde des Stickstoffs beeinflufst werden. Die gröfsten Schwierigkeiten, gute Resultate, oder überhaupt eine reguläre Verbrennung zu erhalten, zeigten sich bei Pikramid, Pikrinsäure und Dinitronaphtol. Vf. unterwirft dann die verschiedenen Methoden, die dazu dienen, diese Fehlerquellen zu kompensieren, der Kritik. Diejenigen Methoden, die die Stickstoffoxyde durch Absorption mit Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd etc. fortschaffen, sind alle bedenklich. Auch die Reduktion durch eine Kupferspirale kann Fehler mit sich bringen, weil das Kupfer bei der vorher nötigen Reduktion sowohl Wasserstoff, als auch Kohlensäure aufnehmen kann. Aufserdem stört bei dieser Methode, dafs die Kupferspirale sich im Rohr beim Erhitzen mit einer Oxydschicht bedeckt und ihre Reduktionswirkung dadurch beeinträchtigt wird. Vf. empfiehlt solche Nitroverbb., in deren Molekül Mangel an Kohlenstoff u. Wasserstoff ist, mit einer bekannten Menge eines kohlenstoffreichen Materials von bekannter Zus. gemischt zu verbrennen. Durch die auftretenden flüchtigen Verbrennungsprodd. dieser Substanz und das reduzierte Kupferoxyd werden die Stickstoffoxyde reduziert, Zucker und Benzoësäure haben sich als solche Zusatzsubstanzen bewährt. Bei explosiven Verbb. erwies es sich als praktisch, die fein gepulverte Substanz mit der drei- bis vierfachen Menge reinen Quarzpulvers zu vermischen. (Amer. Chem. J. **23.** 334—52. April. Middletown. Conn. Chem. Lab. of Wesleyan Univ.) Posner.

Giuseppe Venturoli, *Über eine Modifikation bei der hydrotimetrischen Methode.* Vf. bestimmt die Härte eines W., indem er die Salze der Erdalkalien und Erden, die sich im W. finden, mittels überschüssiger titrierter Na_2CO_3-Lsg. fällt und diesen Überschufs mittels einer entsprechenden HCl- oder H_2SO_4-Lsg. zurücktitriert. Vf.

verwendet dazu folgende Lsgg.: 1. Eine Lsg. von 0,429 g wasserfreiem Na_2CO_3 in 1 l W. Jeder Kubikzentimeter dieser Lsg., d. h. 0,000429 g Na_2CO_3, entspricht 0,00045 wasserfreiem Chlorcalcium und einem Grad der von Boutron und Boudet vorgeschriebenen Seifenlsg. Die Lsg. selbst bereitet man leicht durch Verdünnung von 8,09 ccm einer n. Lsg. von Na_2CO_3 auf einen Liter. — 2. Eine dieser Sodalsg. entsprechende HCl oder H_2SO_4, die man auch leicht durch Verdünnung von 8,09 ccm einer n. HCl oder n. H_2SO_4 auf 1 l sich bereiten kann. — 3. Eine Lsg. von 1 g krystallisiertem Ammoniumoxalat in 60 ccm W. — Zur Bestimmung der Gesamthärte eines W. verdampft man 40 ccm desselben nach dem Ansäuern mit HCl zur Trockne, löst den Rückstand, der aus den Chloriden der Erden und Erdalkalien besteht, in destilliertem W., fügt 30—60 ccm der titrierten Na_2CO_3-Lsg. hinzu, erhitzt zum Sieden und titriert unter Zusatz eines Indikators den Überschufs des Carbonats mittels der titrierten S. zurück. Hat man so die Gesamthärte, d. h. den Gehalt des W. an Kalk + Magnesiasalzen bestimmt, so erfährt man den Gehalt des W. an Magnesiasalzen allein, indem man in 50 ccm des W. den Kalk mittels 2 ccm der Ammoniumoxalatlsg. fällt u. in 40 ccm des Filtrates die Härte, wie oben, bestimmt. In gewöhnlicher Weise ermittelt man dann auch nach diesem modifizierten Verf. die permanente, sowie die temporäre Härte des W. Die folgende Tabelle enthält die Gewichtsmengen, die einem Kubikzentimeter der Na_2CO_3-Lsg. entsprechen:

$CaCl_2$	0,0114 g	MgO	0,0042 g
$CaCO_3$	0,0103 „	$MgCl_2$	0,0090 „
$CaSO_4$	0,0140 „	$MgCO_3$	0,0088 „
CaO	0,0057 „	$MgSO_4$	0,0125 „

Man wird daher die verbrauchten Kubikzentimeter einfach mit diesen Zahlen multiplizieren, um die Härtegrade in die Gewichtsmengen der verschiedenen Salze umzurechnen. (Boll. Chim. Farm. **39**. 257—60. April. [24/2.] Bologna. Univ.-Lab.) Roth.

A. Hollard, *Neue Elektroden für elektrolytische Bestimmungen.* Die Elektrode *A* ist ein Platinkonus, welcher mit einem durch Goldlötung verbundenen Platindraht versehen ist (4,3, bezw. 3,2 cm Durchmesser, 6,5 cm Höhe.) Die Elektrode *B* besteht aus einer Platinspirale, welche auf drei Füfsen ruht. Letztere setzen sich fort und bilden einen, den Platinkonus umgebenden App., wie aus Fig. 59 ersichtlich ist. Diese Elektroden haben vor den anderen Formen den Vorteil, dafs der Nd. in gleichmäfsiger Stärke und auf beiden Seiten des Konus erfolgt. Andererseits entwickeln sich die Gase nicht nur im Inneren des Konus, sondern in der ganzen Fl., u. ist ein Herausspritzen der Fl. daher weniger zu befürchten. Man kann daher die Stromintensität bedeutend verstärken und die Dauer der Elektrolyse abkürzen. (Bull Soc. Chim. Paris [3] **23**. 291—92. 20/4.) Hesse.

Jules Wolff, *Neuer Indikator für die Acidimetrie. Anwendung desselben zur Bestimmung der Borsäure.* Der vom Vf. angewandte Indikator ist eine Lsg. von Ferrisalicylat in Natriumsalicylat. Versetzt man eine Borsäurelsg. mit einem bestimmten Volum titrierter H_2SO_4 und mit dem neuen Indikator, so schlägt die violette Färbung beim Sättigen des H_2SO_4 mit NaOH in eine krapprote, bei Zusatz von überschüssigem Alkali beständige Farbe um. Ist die H_2SO_4 in grofsem Überschufs vorhanden, so bewirkt der Zusatz des Indikators zunächst keine Färbung. Dieselbe entwickelt sich im Mafse, wie die S. neutralisiert wird. Der neue Indikator ist in Ggw. von Alkalien, von H_2SO_4, HNO_3, HBr, HJ und HCl sehr empfindlich. In Ggw. von Phosphorsäure und HF entsteht die violette Färbung nicht. Vf. giebt eine Reihe von Beleganalysen, sowie folgende Beschreibung zur Darst. des

Indikators: 5—6 g Na-Salicylat werden in 25 ccm W. gel., tropfenweise mit verd. Eisenchloridlsg. bis zum Bestehenbleiben eines kleinen Nd. versetzt, filtriert und auf 200 ccm verd. Man teilt die Lsg. in zwei Teile und macht den einen Teil für SS., den anderen für NaOH empfindlich. Dann werden beide Lsgg. gemischt und mit 2 g Salicylsäure und 10 ccm 10%iger NaOH versetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1128—31. [23/4.*].) Hesse.

Theodore William Richards, *Über die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen; eine Notiz über feste Lösungen und die Hydrolyse von Chrom- und Eisensalzen.* Bezugnehmend auf die Mitteilungen von Küster und Thiel (Z. anorg. Ch. **22**. 424; C. **1900**. I. 434) weist Vf. zunächst auf verschiedene, denselben Gegenstand theoretisch behandelnde Arbeiten hin, deren Erwähnung diese in ihren Abhandlungen vergessen haben, und betont, dafs es sich bei der Fällung des $BaSO_4$ aus

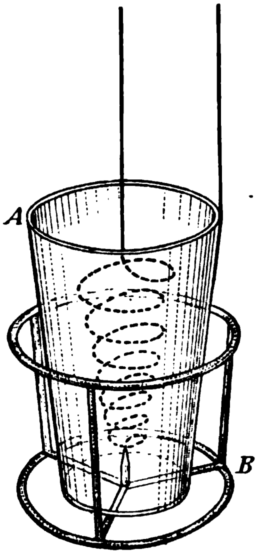


Fig. 59.

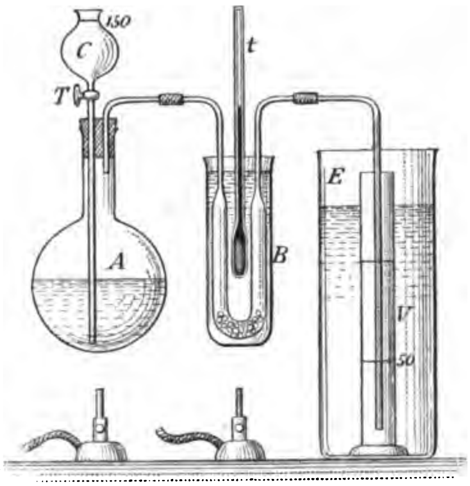


Fig. 60.

Fe-haltigen Lsgg. nicht um einfachen mechanischen Einschlufs oder um Absorption, sondern um Okklusion handele, die durch innigere, gleichmäfsigere und weniger mechanische Mischung charakterisiert sei und in der Verteilung einer undissociierten, elektrisch neutralen Substanz oder eines Komplexes zwischen der Lsg. selbst u. dem festen Nd. bestehe, im Augenblick, wo er sich in der Lsg. bildet. Deshalb veranlafst jede Änderung an den in Lsg. befindlichen Substanzen, welche die Konzentration in der Lsg. der fraglichen Gruppe herabzumindern strebt, die Verringerung der okkludierten Menge. Diese Gruppe ist nach Vf. nicht saurer, sondern wahrscheinlich basischer Natur u. analog den basischen Komplexen von Recoura u. Whitney (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1075; C. **1900**. I. 398). Vf. studiert die Erscheinung der Okklusion mit Hilfe der Thatsache, dafs grünes Chromsulfat in grofser Menge durch Bariumsulfat okkludiert wird, wie auch Aluminiumsulfat ein ähnliches Verhalten zeigt, und wird die Resultate seiner Unters. demnächst in 2 Abhandlungen niederlegen. Die grüne Chromsulfatlsg. enthält aber wahrscheinlich nicht nur einen basischen Komplex, sondern auch eine Chromschwefelsäure, die nicht durch Bariumlsgg. fäll-

bar ist, u. diese Verb. wird nur wenig durch Bariumsulfat okkludiert, weil sie stark dissociiert wird. (Z. anorg. Ch. **23**. 383—90. 4/5. [20/2.] Harvard Univ. Cambridge Mass.) Ruff.

A. Hollard und **L. Bertiaux**, *Bestimmung des Arsens in den Metallen und Legierungen.* In den Kolben *A* der Fig. 60 werden ca. 5 g Metall und 50 g Ferrisulfat gegeben, mittels der Kugel *C* und des Hahnes *T* 150 ccm gewöhnliche HCl zugefügt, Hahn *T* geschlossen und langsam destilliert, wobei das Ölbad *B* auf 150 bis 175° erhitzt wird. Das Metall geht in Lsg., u. das Arsen wird als Arsenchlorür verflüchtigt und in der Vorlage *E*, welche mit 50 ccm W. gefüllt ist, aufgefangen. Wenn 35 ccm Fl. überdestilliert sind, wird die Dest. unterbrochen. Unter diesen Bedingungen geht As allein über, Sb bleibt in dem Kolben *A* und in dem einige Glasperlen enthaltenden U-Rohr zurück. Die Arsenlsg. wird dann mit Jod titriert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 300—2. 20/4.) Hesse.

Ernest Dumesnil, *Qualitativer Nachweis des Bariums, Strontiums u. Calciums. Einwirkung von Chlorammonium auf Strontiumchromat.* Das vom Vf. vorgeschlagene Verf. beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Erdalkalichromate in sd. W. und auf der Unlöslichkeit des Bariumchromats in einer NH_4Cl-Lsg., während Strontiumchromat in dieser Lsg. l. ist. Zur Ausführung des Verf. wird die Lsg. der Erdalkalichloride mit einem geringen Überschufs einer 10%igen neutralen Kaliumchromatlsg. gekocht. Hierdurch wird das Ba vollständig, Sr zum gröfsten Teil u. Ca sehr wenig gefällt. Der Nd. wird abfiltriert, das Gefäfs, in welchem die Fällung vorgenommen, von dem an den Wänden hängenden Nd. durch Waschen mit ca. 30 ccm einer gesättigten NH_4Cl-Lsg. gereinigt und der Nd. nebst Filter in einer Porzellanschale mit der zum Waschen benutzten NH_4Cl-Lsg. einige Minuten gekocht. Unter diesen Bedingungen wird Bariumchromat nur in geringen Spuren gel., Strontiumchromat und die geringe Beimengung von Calciumchromat gehen in Lsg.

Bei Zusatz von Na_2CO_3 zu der sd. Lsg. entsteht ein Nd., welcher aus einer Spur Bariumcarbonat, aus Strontiumcarbonat u. Calciumcarbonat besteht. Der Nd. wird filtriert und mit 20 ccm einer 10%igen Essigsäure behandelt. In der Lsg. befindet sich eine geringe Menge Ba neben Sr und Ca. In einem Reagiercylinder werden 4 ccm der Lsg. mit 1 ccm NH_3 und 2 ccm einer gesättigten Chromatlsg. vermischt und der obere Teil einige Minuten zum Kp. erhitzt. Ba ist in zu geringer Menge vorhanden, um gefällt zu werden, Ca wird nicht gefällt, aber je nach der Menge des vorhandenen Sr erfolgt eine Trübung oder ein kryst. Nd., welcher für die Ggw. von Sr charakteristisch ist. Bei Abwesenheit von Sr bleibt die Lsg. absolut klar. Man kann durch diese Methode Sr in einem Gemisch von 10 Tln., $BaCl_2$, 1 Tl. $SrCl_2$, 10 Tln. $CaCl_2$ und 700 Tln. W. nachweisen. — Vf. teilt noch eine tabellarische Zusammenstellung der Methode zum Gebrauch bei einer methodischen Analyse mit.

Bei der Einw. der NH_4Cl-Lsg. auf Strontiumchromat (s. oben) entsteht ein in orangeroten Nadeln krystallisierendes Doppelsalz von der Formel $4CrO_3 \cdot 4NH_3 \cdot NH_4Cl$ oder $2[Cr_2O_7(NH_4)_2] + NH_4Cl$, welches beim Umkrystallisieren sich zersetzt. (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 125—35. Mai.) Hesse.

J. u. H. S. Pattinson, *Beitrag zur Bestimmung des Mangans als Sulfid.* Vff. haben gefunden, dafs bei Fällung des Mangans als Sulfid auch bei genauster Innehaltung der in Fresenius' quantitativer Analyse vorgeschriebenen Bedingungen im Filtrate stets noch Mangan nachzuweisen ist, oft in erheblicher Menge. Ferner ist der Nd. oft nicht unerheblich verunreinigt, indem Ba, Co, Fe, SiO_2, Ca und Mg eingeschlossen werden. (Chem. News **81**. 193. 27/4.) Wov.

Rudolf Fieber, *Kolorimetrische Bestimmung des Nickels im Stahl.* Löst man

einen nickelhaltigen Stahl in Salpetersäure, fällt das Eisen mit Ammoniak u. filtriert, so zeigt das Filtrat deutliche Blaufärbung. Die Intensität dieser Färbung ist dem Gehalte an Nickel proportional und wird durch keinen anderen Bestandteil des Stahles, ausgenommen etwa durch gröfsere Mengen Chrom, beeinflufst. Stellt man sich aus verschiedenen Stahlsorten, deren Nickelgehalt 1—10 und mehr Prozente beträgt, gewissermafsen Normallsgg. her, so kann man an der Hand dieser den Nickelgehalt eines beliebigen Stahles bis zu einer Genauigkeit von 0,05 % bestimmen. Die Vergleichslsgg. sind auch im Lichte gut haltbar, sie lassen sich durch entsprechende Mischungen von Berlinerblau und Kobaltnitrat ersetzen.

6 g Stahl werden in Salpetersäure D. 1,2 gel., auf ein kleines Volum eingedampft, die Lsg. in ein 200 ccm Kolben übergespült, das Eisen mit NH_3 gefällt, nach dem Erkalten zur Marke gefüllt und filtriert. Ganz ebenso macht man sich aus Stahl mit bekanntem Nickelgehalte Lsgg. zu einer um 1 % auseinander liegenden Normalskala. In diese Skala reiht man die zu prüfende Lsg. ein, nimmt einen aliquoten Teil der nächst schwächeren Lsg., verd. die zu untersuchende so weit mit W., bis die Farbenintensitäten gleich sind, und berechnet mittels Proportion den Nickelgehalt des Stahls. Man verwendet die Proberöhrchen der kolorimetrischen Kohlenstoffbestimmung nach EGGERTZ. Bei einem Nickelgehalt unter 1 % wird die Methode schwieriger und weniger genau. (Chem.-Ztg. **24**. 393—94. 9/5.) WOY.

Fred Ibbotson und **Harry Brearley**, *Zur Trennung des Nickels und Eisens durch Ammoniak.* Diese Methode kann als Beispiel dafür dienen, zu wie viel verschiedenen Ergebnissen eine anscheinend einfache u. klare Fällungsvorschrift führen kann. Bei Fällung einer Eisennickellsg. mit NH_3 haben Vff. je nach der Gröfse des Ammoniaküberschusses 3—30 % der eingewogenen Nickelmenge im Filtrate wiedergefunden. Durch Verss. stellen sie zunächst fest, dafs Ni nicht durch die B. des Eisenoxydhydrats an und für sich mit niedergerissen wird, sondern dafs eine Art Absorptionswirkung des Hydrats auf Ni anzunehmen ist. Denn gab man eine Ni-Lsg. erst nach vollzogener Eisenfällung zu, so hielt der Nd. gleichwohl Ni fest.

Die Trennung wird wesentlich genauer, ja vollständig, wenn man die Fällung erst nach Zusatz eines grofsen Überschusses von Ammonsalzen oder durch NH_3 in sehr grofsem Überschufs vornimmt. Bei Verwendung von 100 g NH_4Cl oder 50 g konz. NH_3 war die Trennung eine sehr gute. Von KCN genügt dagegen ein nur geringer Überschufs über die zur B. des Doppelsalzes $Ni(CN)_2 \cdot 2KCN$ nötigen Menge. Nimmt man eine titrierte KCN-Lsg., so kann man durch Titration eines aliquoten Teiles des Filtrats zugleich das Ni in sehr genauer Weise bestimmen. Diese Methode eignet sich namentlich für Betriebsuntersuchungen. Es empfiehlt sich hierbei, keinen zu grofsen Überschufs von KCN zu nehmen (5—50 %), da sonst die Resultate etwas zu hoch ausfallen.

Ni wird durch Eisenoxydhydrat nur in ammoniakalischer Lsg. mit niedergerissen. Man kann daher dessen Mitfällung vermeiden, wenn man die Fällung in Siedehitze bei Ggw. von NH_4Cl nach Zusatz von nur so viel verd. NH_3 vornimmt, dafs die Rk. eben noch sauer ist. Dasselbe erreicht man, wenn die schwach ammoniakalische Lsg. durch 2—3 ccm Essigsäure angesäuert wird. (Chem. News **81**. 193 bis 194. 27/4. Technical Department Univ. College Sheffield.) WOY.

Geo Wm. Sargent, *Die Bestimmung des Nickels im Nickelstahl.* Vf. vereint das Verf. von CHASE mit dem von CAMPBELL u. ANDREWS (Journ. Americ. Chem. Soc. **17**. 127; C. **95**. I. 663) in der folgenden Methode: Die salzsaure, zuvor oxydierte Lsg. des *Nickelstahls*, resp. Ferronickels wird zur gröfstmöglichen Entfernung des $FeCl_3$ einmal mit Äther ausgeschüttelt, dann mit Ammoniak und einigen Tropfen Bromwasser gekocht, um das Mangan und den Rest des Eisens zu beseitigen (der

Nd. wird in gleicher Weise noch einmal behandelt), und endlich mit Normalkaliumcyanidlsg. auf klare Lsg. titriert, wobei durch Zusatz von Silbernitratlsg. von bekanntem Titer und Kaliumjodid die Bestimmung der Endreaktion erleichtert wird. Ist Cu vorhanden, so wird dies zuvor durch Fällen mit H_2S entfernt. Die Normalkaliumcyanidlsg. wird am besten auf Nickelnitrat eingestellt; die Ggw. von Ammoniumchlorid stört die Titration in keiner Weise. Die Resultate sind befriedigend. (Chem. News **81**. 210. 4/5. Reading Pa.) Ruff.

Fr. Faktor, *Über die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Quecksilberoxydsalze. Beitrag zur quantitativen chemischen Analyse.* Eine w. $HgCl_2$-Lsg. wird durch Natriumthiosulfat im Sinne folgender Gleichung zers.:

$$HgCl_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O = HgS + NaCl + H_2SO_4.$$

Die Fällung des Hg als HgS ist, wie Vf. fand, quantitativ, so dafs die Natriumthiosulfatlsg. an Stelle des H_2S zur *quantitativen Bestimmung von Quecksilbersalzen* verwendet werden kann. Desgleichen wird eine sd., wss. Suspension von *pyroborsaurem Quecksilber*, HgB_4O_7, oder eine sd. Lsg. dieses Salzes in Essigsäure durch eine sd. Natriumthiosulfatlsg. unter Abscheidung von HgS quantitativ zers. Sehr gute Resultate geben auch die *Quecksilberoxydulsalze*. (Pharm. Post **33**. 253—54. 29/4.) Düsterbehn.

A. Hollard, *Analyse des industriellen Kupfers.* Das Kupfer wird elektrolytisch bestimmt unter Anwendung des S. 1242 beschriebenen App. Je nach der Natur des zu bestimmenden Elementes wird bei diesem App. den Elektroden eine polierte oder rauhe Fläche gegeben. Cu und Pb (als Oxyd) setzen sich gut auf rauher Fläche, Sb, Ni, Co auf einer polierten Fläche, Silber auf beiden ohne Unterschied ab. Der untere Rand der Elektrode *A* soll vom Fufs der Elektrode *B* ca. 0,8 cm entfernt sein. Zur Bestimmung des Cu werden 10 g von Fett und anhaftendem Eisen befreite Kupferspäne in einem Becherglas von 18 cm Höhe und 6,5 cm Durchmesser mit 20 ccm H_2SO_4, 30 ccm HNO_3 und der nötigen Menge W., damit die Lsg. mäfsig verläuft, behandelt. Dabei wird das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt und bis zur Lsg. erhitzt. Affiniertes Cu löst sich vollkommen. Unreinere Kupfersorten hinterlassen einen Rückstand. Die Kupferlsg. wird auf 300 ccm verd. und unter Anwendung der auf S. 1242 abgebildeten Elektroden mit einem Strom von 1 Amp. elektrolysiert. Nach der Ausfällung des Cu werden die Elektroden nacheinander schnell in zwei Gefäfsen mit destilliertem W. gewaschen, die mit Cu bedeckte Elektrode mit A. behandelt u. 10 Min. bei 90° getrocknet. Enthält das zu untersuchende Cu Blei, so setzt ein Teil desselben sich als Oxyd auf der Elektrode *B* ab, der Rest bleibt in Lsg. Diese Fällung des Cu dauert ca. 24 Stdn.

Die vollständige Elektrolyse des Cu ist unter den angegebenen Bedingungen nur dann ausführbar, wenn das Cu nur sehr wenig As und Sb enthält. Im allgemeinen ist aber im Cu so viel von diesen Elementen enthalten, dafs dieselben mit den letzten Mengen Cu ausgefällt werden. In diesem Falle wird die Elektrolyse vor der vollständigen Ausfällung des Cu unterbrochen u. der Rest des Cu nach der Entfernung des As und Sb ausgefällt.

Die Bestimmung der Verunreinigungen des Cu beschreibt Vf. noch eingehender: Sb wird in KCN-Lsg. elektrolytisch, Ni und Co gleichfalls elektrolytisch unter Anwendung der Ammoniakdoppelsulfate bestimmt; Eisen wird titrimetrisch mit Jod, Pb durch Elektrolyse in saurer Lsg., Ag in KCN-Lsg. elektrolytisch oder volumetrisch, Au als Metall und S als Bariumsulfat bestimmt. Über die Bestimmung des As vgl. S. 1244. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 292—300. 20/4.) Hesse.

Adolf Jolles, *Über eine quantitative Reaktion bei den Ureïden u. Purinderivaten.*

Während bei dem Verf. von KJELDAHL die Einw. von konz. Schwefelsäure u. $KMnO_4$ so geleitet wird, daſs der gesamte Stickstoff der Substanz in Ammoniak übergeht, gelingt es bei gewissen *Ureïden* und *Diureïden*, die Rk. nur bis zur B. von *Harnstoff* zu führen. Für letzteren Zweck l. man 0,4—0,5 g Substanz in ca. 400 ccm W., giebt 10 ccm Schwefelsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und läſst allmählich eine $8^0/_0$ige $KMnO_4$-Lsg. einflieſsen, unter Ersatz des verdampfenden W. Nach $^1/_4$-stündigem Kochen ist die Oxydation beendet; der Harnstoff wird als Oxalat gefällt und der N-Gehalt des Salzes ermittelt (vergl. hierüber: Vf., Ztschr. physiol. Ch. **29**. 222; C. **1900**. I. 1105). — Nach diesem Verf. ging der N des Alloxans, Alloxantins, Allantoins, Xanthins und der Harnsäure quantitativ in Harnstoff über; von den fünf N-Atomen des Hypoxanthins, Adenins und Guanins wurden dagegen nur vier als Harnstoff, das fünfte als Glykokoll wiedergefunden. Da der Prozeſs auch hier quantitativ verläuft, wird die neue Rk. bei physiologischen Unterss. häufig mit Vorteil verwendet werden können, wenn es sich um den Nachweis des Harnstoffkomplexes in neuen Verbb. oder um die Charakterisierung u. Identifizierung bereits bekannter Körper handelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1246—48. 14/5. [23/4.] Chem.-mikroskop. Lab. von M. und AD. JOLLES. Wien.) STELZNER.

C. Councler, *Über Cellulosebestimmungen.* In Vf.'s Laboratorium hat BADER früher (Chem.-Ztg. **19**. 856; C. **95**. II. 48) sehr sorgfältig Zellulosebestimmungen nach SCHULZE-HENNEBERG ausgeführt. Diese scheinen Vf. geeignet, mit den an identischem Material nach anderen Methoden der Zellulosebestimmung gefundenen Zahlen verglichen zu werden. Bei der Methode von HUGO MÜLLER (A. W. HOFMANN, Bericht über die chem. Industrie auf der Wiener Weltaustellnng, Bd. III. Abt. I. 1. S. 27) werden 2 g Substanz bei 110—115° zur Konstanz getrocknet, erst mit einem Gemisch von A. und Bzl., dann mit W. h. extrahiert. Die zerquetschte Substanz wird in ein geräumiges Stöpselglas gebracht und so lange Bromwasser zugegeben, bis eine Stockung der Bromaufnahme stattfindet. Man filtriert, wäscht aus und erhitzt den Rückstand mit sehr verd. NH_3 (2 ccm NH_3-Fl. auf 500 ccm W.) bis fast zum Sieden. Man filtriert, wäscht aus, bringt den Rückstand in das Stöpselglas zurück und wiederholt die Bromierung, bis beim Kochen mit NH_3 die Fl. sich nicht mehr bräunt. Man erhält eine rein weiſse Zellulose, welche gut auf n $(C_6H_{10}O_5)$ stimmende Zahlen und bei der Nitrierung reichlich und leicht blendend weiſses Trinitrat liefert. Die Resultate dieser Methode stimmen mit denen nach SCHULZE-HENNEBERG nicht genau überein, zeigen aber doch eine entschiedene Annäherung an diese.

Vf. hat die sehr mühsame und zeitraubende Methode dadurch abzukürzen versucht, daſs er die 2 g Substanz erst im zugeschmolzenen Rohre mit 25 ccm Calciumsulfitlsg. von 8° Bé. 4—8 Stunden auf 110—140° erhitzte. Diese Abänderung erwies sich als unbrauchbar, weil immer zu niedrige Resultate erhalten wurden. Auch die Methode LANGE (Ztschr. physiol. Ch. **14**. 283; C. **90**. I. 837), Erhitzen der Substanz im Ölbade mit KOH auf 188°, läſst zu wenig Zellulose finden. Was durch Schwefelsäure aus der durch KOH erhaltenen Lsg. ausfällt, ist nicht mehr Zellulose. Ein Lösungsmittel für Zellulose ist bisher nicht gefunden. (Chem.-Ztg. **24**. 368—69. 2/5. Chem. Lab. der Forstakademie Hann. Minden.) WOY.

Jules Amann, *Ein neues Urometer zur klinischen Bestimmung des Harnstoffs.* Das neue Urometer unterscheidet sich von dem SOUTHALL'schen dadurch, daſs seine Skala in Kubikzentimeter geteilt ist und nicht gleich Gramme Harnstoff angiebt. Diese Angabe ist in den meisten Fällen falsch, da SOUTHALL auf die Ablesungstemperatur keine Rücksicht nimmt. Der neue App. ist etwas vergröſsert und mit einem festen Fuſs versehen, seine Handhabung ist derjenigen seines Vorbildes völlig

gleich. Die den abgelesenen Kubikzentimetern Stickstoff entsprechenden Mengen Harnstoff in Grammen pro Liter Harn sind einer Tabelle zu entnehmen. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **38.** 5/5. [Februar.] Lausanne.) Woy.

A. Lam, *Über den normalen refraktometrischen Wert für Butter.* Als höchster zulässiger normaler Refraktometerwert für reine unverdächtige Kuhbutter ist in Deutschland 44,2 bei 40° C. festgesetzt. Diese Zahl ist für holländische Butter zu niedrig angesetzt. Die im städtischen Laboratorium von Rotterdam regelmäfsig ausgeführten Analysen von Butter unzweifelhafter Reinheit haben im Jahre 1898 die Refraktometerwerte Min. 43,9, Max. 47,3, im Mittel 45,5 ergeben, im Jahre 1899 ebenso 44,5—48,0—45,9.

Vf. möchte vorläufig etwa 46 als höchste zulässige Refraktometeranzeige bei 40° für unverdächtige holländische Butter gelten lassen. Bekanntlich zeigt holländische Butter unzweifelhafter Reinheit auch oft abnorm niedrige REICHERT-MEISSL'sche Zahlen. Diese Beobachtungen mahnen zur Vorsicht bei Beurteilung importierter holländischer Butter seitens deutscher Chemiker. (Chem.-Ztg. **24.** 394—95. 9/5. Rotterdam.) Woy.

P. Welmans, *Nochmals die Welmans'sche Phosphor-Molybdänsäure-Reaktion.* (Zugleich Erwiderung auf die Arbeiten von KOHLMANN, Z. öffent. Ch. **4.** 812 u. **5.** 104; C. **99.** I. 150 u. 1049 u. SOLTSIEN, Z. öffent. Ch. **5.** 229; C. **99.** II. 321, sowie das Utz'sche Referat darüber, Pharm.-Ztg. **45.** No. 17 u. a.). Vf. glaubt angesichts der Kritiken, welche bisher seine Reaktion erfahren hat, dafs keiner der Kritiker thatsächlich Vf.'s Originalarbeit gelesen hat, in welcher alle Einwendungen bereits behandelt worden sind. In dieser Arbeit hat Vf. konstatiert, dafs reines Schweineschmalz die Rk. nicht giebt, wohl aber fette Pflanzenöle, wenn sie nicht chemisch verändert sind. Nun kommen aber für Beimischungen zu tierischen Fetten zwecks Herstellung eines Speisefettes nur frische, unveränderte Pflanzenfette aus Gründen des Geschmackes wie der Kosten in Betracht. Vf. hat die Rk. selbst an Tausenden von Proben geprüft, erfahrene Nahrungsmittelpraktiker wie DIETERICH, VON RAUMER, RUPP haben die Rk. als brauchbar und zuverlässig erklärt.

Merkwürdigerweise haben fast alle, die sich an der Methode stofsen, ein nebensächliches Moment, das allerdings zu falschen Schlüssen führen kann, hervorgehoben, nämlich den Farbenumschlag von Grün in Blau bei Zusatz von NH_3. Vf. schliefst aber nach seiner Originalmitteilung die Rk. mit der Grünfärbung in stark salpetersaurer Lsg. ab. Der Umschlag in Blau beim Übersättigen mit NH_3 wird nur nebenbei erwähnt. Der Umschlag hat eine einfache Erklärung. Das entstehende Grün ist eine Mischfarbe des gelben Reagenzes und der blau reduzierten Molybdänsäure. Bei sehr starker Reduktion überwiegt sofort die blaue Farbe. Beim Übersättigen mit NH_3 wird das gelbe Reagens farblos, und das Blau wird jetzt sichtbar. Sind reduzierende Körper nur in so geringer Menge vorhanden, dafs die gelbe Farbe nicht tangiert wird, und keine bemerkbare Grünfärbung eintrat, so zeigt sich bei Übersättigung mit NH_3 gleichwohl die früher nicht wahrnehmbare Blaufärbung. Derartig geringe Reduktionen sind aber zu vernachlässigen. Wie Vf. betont hat, müssen die Reagenzien, namentlich auch das NH_3, an und für sich rein sein, die Phosphormolybdänsäure keinen Stich ins Grünliche haben und nach Zusatz von NH_3 absolut farblos erscheinen. Das Reagens wird bereitet, indem man 20 g phosphormolybdänsaures Natrium mit 10 ccm 25%iger Salpetersäure und dest. W. zu 100 ccm löst.

Schliefslich geht Vf. näher auf die Frage ein, welche Körper denn die Rk. bewirken. Die Entdeckung von SOLTSIEN, dafs es vermutlich die Farbstoffe der Öle sein werden, hat Vf. bereits in seiner Originalveröffentlichung als nahezu selbstver-

ständlich vorausgesetzt, ebenso das Verhalten von Leberthran gekennzeichnet. Die Ansicht von SOLTSIEN, Molybdänsäure könne auch in ammoniakalischer Lsg. reduziert werden, und zwar durch Aldehyde, wie sie etwa beim Ranzigwerden von Fetten auftreten, ist irrig. Denn selbst Aldehyde in Substanz, wie Formaldehyd, reduzieren eine ammoniakalische Molybdänsäurelösung nicht. Vf. glaubt annehmen zu können, dafs es in den Fetten glykosidartige Körper, wenn nicht direkt Zucker sind, welche die Reduktion des Reagenzes veranlassen.

So wird das Reagens in sehr starkem Grade durch ein Reaktionsprod. reduziert, das bei Einw. von H_2O_2 auf Glycerin entsteht und vermutlich zuckerartig ist, ferner durch Invertzucker, Lävulose, Naturhonige, am stärksten durch Malzextrakte. Doppelt destilliertes Glycerin reduziert nicht, wohl aber noch rektifiziertes, infolge der in diesem noch vorhandenen Oxydationsprodd. des Glycerins, auf welche auch die Reaktionsfähigkeit tierischer Fette zurückzuführen sein dürfte. In einer Tabelle wird das Verhalten des Reagenzes gegen eine grofse Zahl von Körpern aufgeführt. Sie haben alle das gemeinsam, dafs sie in einem reinen Schweineschmalz nicht zu finden sind. (Z. öffent. Ch. **6**. 127—34 u. 143—48. 15/4. u. 30/4. [24/3.] Köln.) WOY.

Technische Chemie.

G. Magnanini und **V. Zunino**, *Technischer Apparat für die Bestimmung des Brennwertes fossiler Brennstoffe.* Vf. haben an dem Kalorimeter von LEWIS THOMPSON (vgl. darüber SCHEURER-KESTNER, Pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides et gazeux) einige technische Verbesserungen getroffen, wie Anbringung von zwei Guckfenstern zur Beobachtung des Verbrennungsprozesses, Benutzung eines Platinschiffchens zur Aufnahme des Brennmaterials statt des bisher dazu verwandten Cylinders und vor allem den Gebrauch eines mittels angebrachter Hähne leicht zu regulierenden Sauerstoffgasstromes an Stelle des von THOMPSON angewandten Oxydationsgemisches ($KClO_3 + KNO_3$). Vff. teilen die mit ihrem App. erhaltenen Resultate von 15 verschiedenen Sorten fossiler Brennstoffe mit, die fast durchweg höher als die von THOMPSON erhaltenen Zahlen sind. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 395 bis 401. 2/5. [1899.] Modena. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

A. Schott, *Über die Anwendbarkeit des Formaldehyds zur Verhinderung der Zersetzung von Zuckerlösungen.* Zur Verwendung kamen: 1. Graulated Sirup, — 2. Sirup aus I. Prod., — 3. Raffinadesirup. Der Sirup wurde in Bechergläser gefüllt und mit Uhrgläsern bedeckt gehalten; die Infektion geschah mit Milch- und Buttersäurebacillen aus saurer Milch.

Das Formalin hatte auch bei Anwendung der Konzentration 1 : 1000 nur sehr unwesentlich hemmend auf die Entw. der vorhandenen Pilze, welche aufser Invertzucker „wohl hauptsächlich Milch- und Buttersäurebildner" waren, gewirkt. Das Formalin vermag wohl nur sehr empfindliche Mikroben, wie z. B. die bekannten Krankheitserreger zu töten, nicht aber solche, die in der Zuckerfabrikation eine wichtige Rolle spielen. — Durch Kombination von verschieden starken Antiseptika kann man zu einer systematischen Analyse der niederen Pilze gelangen. Die Fluorverbb. z. B. wirken sehr stark; sie lassen in der üblichen Konzentration nur die Hefe intakt, töten aber alle Beimengungen derselben. Formaldehyd dagegen entfernt nur die empfindlichsten Bakterien und läfst Hefepilze, sowie Buttersäure- u. Milchsäurefermente am Leben. Für die Hemmung der Gärung in Zuckerfabriken ist Formaldehyd daher wenig geeignet. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 434—47. April. Vereinslab. D. Rübenzuckerfabrik. Berlin.) PROSKAUER.

A. J. Heerma van Voss, *Über die Anwendbarkeit der Fluorverbindungen zur Verhinderung der Gärung auf der Diffusionsbatterie.* Während der Einfluß von Fluorverbb. auf die Invertzuckerbildung durch Spaltpilze von HERZFELD u. PAETOW (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1891**. 628; C. **91**. II. 683) untersucht worden ist, fehlt die Kenntnis über das Verhalten der genannten Verbb. auf Rübensäfte. Auf Veranlassung von A. HERZFELD hat Vf. daher Verss. über die Anwendbarkeit von Fluoraluminium und Fluorammonium zur Verhinderung der Gärung in Rübensäften angestellt; es sollten speziell für letztere diejenigen Zusatzmengen des Antiseptikums ermittelt werden, welche am günstigsten wirken.

Vom Fluoraluminium war eine Menge von 300 mg auf 1 l (30 g pro Hektoliter) noch nicht im stande, die Invertzuckerbildung bei der Gärung zu hemmen. Das beste Resultat wurde bei Zusatz von 150 mg Fluorammonium auf 1 l (15 g pro Hektoliter) Diffusionssaft erzielt. Auch kleinere Mengen von Ammoniumfluorid wirken schon, aber nicht so kräftig; bei gröfserem Zusatz scheint das Fluorid selbst invertierend zu wirken. Vf. empfiehlt daher die Anwendung von 10—15 g Ammoniumfluorid pro Hektoliter Saftabzug auf den Diffuseur durch Zugabe des Salzes zu den frisch gefüllten Schnitzeln in allen den Fällen, in welchen bisher auf andere Weise die Gärung auf der Batterie sich nicht hindern liefs. Für eine andauernde Anwendung des Fluorammons im Fabrikbetriebe ist dasselbe leider zu teuer. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 438—40. April. Vereinslab. D. Rübenzuckerf. Berlin.)

PROSKAUER.

H. Claassen, *Formel zur Berechnung der Zusammensetzung von Sirupen in verschiedenen Sättigungszuständen bei verschiedenen Temperaturen.* Es sei die Reinheit eines Sirups q, die Temperatur, bei welcher seine Sättigung berechnet werden soll, t, die Löslichkeitszahl für Zucker in reinen Lsgg. (auf 1 Tl. W. berechnet) bei dieser Temperatur l_t und der Sättigungskoeffizient des Sirups von der Reinheit $q = c$ (d. i. die Zahl, welche angiebt, wie viel Zucker auf 1 Tl. W. im gesättigten Sirup mehr gel. ist, als in reiner Lsg. bei gleicher Temperatur). Auf 100 Tle. Trockensubstanz enthält dieser Sirup q Tle. Zucker. Auf q Tle. Zucker müfsten in reiner Lsg., welche bei t^0 gesättigt sein sollte, $\frac{q}{l_t}$ Tle. W. kommen. Für den Sirup ist aber die Zahl l_t noch mit c zu multiplizieren, so dafs also auf q Tle. Zucker, entsprechend 100 Tln. Trockensubstanz, $\frac{q}{l_t \cdot c}$ Tle. W. zugesetzt werden müssen, um einen bei 1^0 gesättigten Sirup zu erhalten. Durch den Zusatz des W. zur Trockensubstanz erhöht sich das Gewicht auf $100 + \frac{q}{l_t \cdot c}$ und der Wassergehalt des Sirups W., ausgedrückt in Prozenten, ist: $W = \frac{q}{l_t c + 0{,}01\, q}$. Der prozent. Zuckergehalt ist dann $Z = (100 - W) q$. Soll der Sirup statt gesättigt in bestimmter Weise übersättigt sein, so ist der Übersättigungskoeffizient c_1 noch in die Formel einzusetzen, indem der Koeffizient c damit multipliziert wird. Der Wassergehalt eines übersättigten Sirup ist demnach: $W = \frac{q}{l_t c \cdot c_1 + 0{,}01 \cdot q}$. Die Höhe des Koeffizienten c hat Vf. für Sirupe verschiedener Reinheit festgestellt. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 290—91.)

HAEFCKE.

R. Chodat, *Studien über die Fermente.* Vf. schildert die Entw. der Anwendung der Reinzuchthefen zunächst für die Bierbrauerei u. später für die Weinbereitung; insbesondere unterwirft derselbe die Arbeiten von WORTMANN u. v. CHUARD einer eingehenden Besprechung. Die Abhandlung bildet ein Vorwort zu der Arbeit von LENDNER (s. folgendes Ref.). Bei der Wahl der Weinhefen mufs man darauf achten,

eine für die schnelle und kräftige Gärung geeignete Hefe anzuwenden, damit dieselbe im „Kampfe um das Dasein" über die minder zahlreichen und oft weniger aktiven anderen, vielleicht schädlichen Organismen den Sieg davon trägt. So z. B. vermag der Sacchar. apiculatus die Gärung zu verlangsamen; derselbe wird aber durch die viel A. erzeugenden Hefen nach und nach verdrängt. Eine reichliche Apiculatusentw. verleiht dem Weine einen eigentümlichen, fremdartigen Geschmack. Vf. hat eine solche beispielsweise in einem Rotweine von Crest gefunden, wo er sicherlich den guten Gärungsverlauf alteriert hatte. Man soll frische, verjüngte Hefen den alten vorziehen; die Hefen sollen nicht älter als 15 Tage sein, denn mit dem Alter wird ihre Aktivität verlangsamt, und sie sind nicht mehr im stande, sich über die anderen Hefen, die schon im Most anwesend sind, den Vorrang zu verschaffen. (Arch. Sc. phys. nat. Genève 9. 365–71. 15/4.) Proskauer.

A. Lendner, *Über einige Hefen des Genfer Weinlandes.* Vf. hat für alle seine Unterss. pasteurisierten Naturmost verwendet, den er, sobald er feste Nährböden brauchte, mit 10% Gelatine versetzt hatte. Der Most wurde vor dem Vers. u. nach Beendigung desselben vornehmlich auf Zucker und Acidität untersucht. Im Weine wurde auch stets der A. bestimmt. — Die untersuchten Hefen wurden aus Rotwein von Jussy (Schloſs Crest) und aus Weiſswein von Carre isoliert. Aus ersterem konnten 5, aus letzterem 11 verschiedene Hefen gezüchtet werden. Die aus Rotwein erhaltene Hefe I (= II) gab einen an A. relativ armen Wein von schlechtem Geschmack und Bouquet. Das gleiche gilt von der Hefe III; der mittels derselben gewonnene Wein hatte den Geruch nach Amylacetat. Unter den Hefen befand sich auch Sacch. apiculatus. Von den aus Rotwein und Weiſswein gezüchteten Hefen befanden sich aber einige, welche Weine von guter Beschaffenheit erzeugten, in letzterem dabei wieder Arten, welche zur Weinbereitung völlig untauglich sind. Vf. teilt die Analyse eines Weines mit, welcher bei einem Vers. im gröſseren Maſsstabe unter Benutzung der Hefe IV von Crest erzeugt war. (Arch. Sc. phys. nat. Genève 9. 372—90. 15/4. Botan. Lab. von Prof. Chodat. Genf.) Proskauer.

W. Herbig, *Die Verwertung der Abfallprodukte der Wollwäschereien.* Vf. bespricht zunächst die Verwendung der aus den Wollschweiſswässern dargestellten „Acetonöle" für die Denaturierung des A. und die Ansichten, welche dieses Mittel für den erwähnten Zweck als ungeeignet erachten. Hierauf folgt eine Zusammenstellung der Daten über die „wissenschaftlichen Unterss. der Wollfette" und derjenigen über die „Geschichte und medizinische Verwendung des Wollfettes". Das III. Kapitel ist der „Gewinnung des Rohwollfettes" gewidmet, das IV. enthält eine Übersicht über „patentierte Verfahren zur Verarbeitung des Wollfettes, resp. der Wollwaschwässer". Diese zerfallen in Verff., 1. welche eine direkte Verarbeitung der Wollwaschwässer zum Gegenstand haben, und zwar durch Behandlung derselben mit $CaCl_2$-Lsgg., mit Kalkmilch oder durch Zentrifugieren; — 2. die zunächst eine Reinigung des Rohwollfettes bezwecken; — 3. das Braun'sche Patent, das die Abscheidung und Reinigung des Wollfettes in Form von Lanolin zum Gegenstand hat. — 4. Eine weitere Anzahl von Verff. strebt die Verseifung des Wollfettes unter event. Trennung der entstandenen Seifen von den durch die Verseifung in Freiheit gesetzten Alkoholen an, und — 5. gehören zu den Patenten, welche sich auf die Verarbeitung des Wollwaschwassers oder Wollfettes und auf Prodd. beziehen, welche aus diesen dargestellt werden können, diejenigen, welche die Abscheidung bestimmter Körpergruppen oder eine bestimmte Verwendungsart der letzteren im Auge haben, wie z. B. die Benutzung der Wollfettsäuren zum Festmachen des Petroleums. Schlieſslich wird noch die Entw. der Verwendung des Wollfettes als Lederschmiermittel dargelegt (German Dégras). (Z. f. ges. Textil-Ind. 1900. Sep. v. Vf.) Proskauer.

Alfred Pettersson, *Experimentelle Untersuchungen über das Konservieren von Fisch und Fleisch mit Salzen.* Nach den in der Litteratur vorhandenen Angaben scheinen Nahrungsmittel tierischer Abstammung mit einem Wassergehalt über 40% ohne Zusatz von Konservierungsmitteln der Zersetzung durch Mikroben zu unterliegen. Die Untersuchungen, welche Verfasser über das Konservieren mit Salzen angestellt hat, beziehen sich insbesondere auf die Verwendung von NaCl, Salpeter, Borax und Borsäure. Die bei den Fäulnisversuchen isolierten Mikroorganismen beschreibt Verfasser genauer unter Berücksichtigung der von ihnen erzeugten Stoffwechselprodukte.

Stärkere wachstumshemmende Wirkungen sind durch NaCl-Zusatz erst dann zu erzielen gewesen, wenn der Salzgehalt so viel betrug, als das Rohmaterial lösen konnte, d. h. ca. 20—23%. Das NaCl wirkte nicht auf alle Organismen in gleichem Grade hemmend ein; im allgemeinen waren diejenigen am empfindlichsten, die tiefgehende Zersetzungen des Eiweifses hervorriefen. Wenn die Konzentration des NaCl in den Rohmaterialien bis zu 5% hinaufreichte, hinderte es das Fortkommen obligater Anaëroben, bei über 5% fand man nur fakultativ anaërobe und aërobe Arten. Die Stäbchenbakterien, auf welche die intensiveren Zersetzungsprozesse zurückzuführen sind, waren weit empfindlicher gegen das NaCl, als die Kokken. Das Wachstum der ersteren wurde durch 10% NaCl aufgehoben, jedoch gab es einige, welche bis zu 12% und in Reinkultur in Bouillon sogar 15% vertrugen. Die meisten Kokken gediehen noch bei 15% NaCl sehr gut, und in Fisch- und Fleischpräparaten zeigte bei diesem Salzgehalte auch noch eine isolierte Hefeart die ausgiebigste Vegetation. Gegenüber gewissen Organismen scheint NaCl schon bei einer Konzentration, bei der die Vermehrung noch lebhaft ist, bereits eine Verminderung der Umsetzungen des Konservematerials hervorzurufen. Die Hauptmomente der Wirksamkeit des NaCl als Konservierungsmittel sind also: allgemeine Verlangsamung der Vermehrung der Organismen, Hemmung der kräftiger Eiweifs zersetzenden Mikroben schon bei einem verhältnismäfsig niedrigen Salzgehalte und bezüglich gewisser Mikroben auch Herabsetzung ihrer chemischen Leistungen.

Die in gesalzenen Waren vegetierenden Keime sind wahrscheinlich auch im stande, kleine Mengen giftiger Produkte zu bilden. Vermutlich sind aber nicht alle Tiere gegen diese Gifte empfindlich, und gewöhnlich werden auch von den disponierten Tieren keine so grofsen Mengen verzehrt, dafs erhebliche Giftwirkungen auftreten.

Salpeter hebt in Vereinigung mit NaCl auch in kleineren Mengen die Bildung von H_2S längere Zeit hindurch völlig auf, und dessen Gebrauch bei dem Pökelprozefs mufs also als wirklich vorteilhaft angesehen werden. — Borsäure bewährt gegenüber Stäbchen und Kokken ihre antiseptische Kraft; das Wachstum der Hefe aber hemmt sie im Fleische nicht, und eine Zersetzung des letzteren findet auch bei ihrer Anwendung in nicht geringem Grade statt. — Borax ist ein sehr wirksames wachstumshemmendes Mittel; auch in kleineren Mengen bringt er, mit NaCl gemischt, eine auffallende Verbesserung der Konservierung von Fleisch hervor. Die Nebenwirkungen empfehlen aber Borsäure und Borax nicht als Zusatz. (Arch. Hyg. **37**. 171—238. Upsala. Hygienisches Institut. Deutsche Universität Prag.)

PROSKAUER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Farbstoffe. **Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Oxy- und Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren.* Läfst man auf 1·2-Naphtochinon-4-monosulfosäure aromatische Amine mit freien Amidogruppen einwirken, so entstehen unter Abspaltung der Amidogruppe 2-Oxy-1·4-naphtochinonderivate. So reagiert die genannte S. mit Anilin unter B. von β-Oxyanilido-α-naphtochinon:

$$C_{10}H_5\begin{cases}O & (1)\\ O & (2)\\ SO_3K & (4)\end{cases} + C_6H_5NH_2 = C_{10}H_5\begin{cases}O & (1)\\ OH & (2)\\ NC_6H_5 & (4)\end{cases} + KHSO_3.$$

Aus p-Diaminen mit freien Amidogruppen entstehen so Farbstoffe, welche den Indophenolen nahestehen.

Von technischem Interesse sind nun die Thiosulfosäuren derartiger Oxyindophenole; sie entstehen in glatter Weise beim Zusatz einer k. wss. Lsg. eines 1·2-naphtochinon-4-sulfosauren Salzes zu einer k. wss.. schwach essigsauren, neutralen oder sodaalkal. Lsg. der Thiosulfosäuren der a. substituierten, eine freie Amidogruppe besitzenden aromatischen p-Diamine oder p-Diaminsulfosäuren. Man setzt z. B. zu einer Lsg. von 20 kg p-amidodimethylanilinthiosulfosaurem Natrium in 500 l W. in der Kälte unter gutem Umrühren 20,5 kg 1·2-naphtochinon-4-sulfosaures Kalium, gel. in 500 l W. Die B. des oxyindophenolthiosulfosauren Natriums vollzieht sich momentan unter intensiver Schwarzviolettfärbung des Reaktionsgemisches Man salzt mittels Kochsalzes dieses Natriumsalz als blauschwarzen Nd. aus. Es ist, wie sein aus p-Amidodiäthylanilinthiosulfosäure erhältliches höhere Homologes, in W. leicht mit violetter Farbe l., ebenso mit mehr rotvioletter Farbe im A. Die Lsgg. in konz. Schwefelsäure sind grüngelb gefärbt, Essigsäure fällt aus der wss. Lsg. die freien Thiosulfosäuren als blaue Pulver, im Überschufs der Essigsäure mit schmutzig blauroter Farbe l.; mit verd. Mineralsäuren dagegen erhält man sofort rötlich gelbe Lsgg. Beim Kochen zers. sich diese vollständig in β-Oxy-α-naphtochinon und die Thiosulfosäure des angewendeten p-Diamins. Unter Verwendung von p-Amidoäthyl- oder p-Amidomethylbenzylanilinthiosulfosäure erhält man Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren. Diese sind in W. sehr leicht mit schwärzlich blauvioletter Farbe l.; Essigsäure färbt diese Lsg. mehr rotviolett, ebenso Alkalien; auf Zusatz von Mineralsäuren entsteht, unter Ausscheidung eines feinen dunklen Nd., zuerst eine rotgelbe Lsg. Mit überschüssiger S. geht alles mit grüngelber Farbe in Lsg. In A. sind diese Sulfoindophenolthiosulfosäuren bedeutend. Die Oxy- und Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren können als solche direkt in der Färberei oder dann zur Umwandlung in beizenziehende Thiazinfarbstoffe Verwendung finden. Die unsulfierten Thiazine können ihrer vollkommenen Unlöslichkeit wegen gar nicht, die monosulfierten Thiazine nur in unbefriedigender Weise zum Drucken verwendet werden; dagegen lassen sich die gut l. Oxyindophenolthiosulfosäuren zusammen mit Chrombeizen sehr gut und egal drucken und alsdann direkt auf der Faser durch nachfolgendes Dämpfen in die unl. Chromlacke der entsprechenden beizenziehenden Thiazinfarbstoffe überführen.

Von dem Verf. des Patentes 97 675 (vgl. **98**. II. 892), welches Sufooxyindophenolthiosulfosäuren von demselben Typus liefert, unterscheidet sich das vorliegende durch seinen glatteren Reaktionsverlauf, der ohne Anwendung von Oxydationsmitteln, gegen welche die Oxyindophenolthiosulfosäuren sehr empfindlich sind, und ohne Zu-

hilfenahme erhöhter Temperatur, bei welcher andererseits bereits teilweise Umwandlung in die zugehörigen Thiazinfarbstoffe erfolgt, zu vollkommen einheitlichen Endprodd. führt. (Patentbl. **21.** 493. DRP. 109 273. 23/12. 93.)

Appretieren, Beizen, Färben, Drucken. **Ernst Richard Böhme**, Dresden, *Verfahren zur Herstellung moosartiger Pflanzenteile und andere moosartiger Gebilde.* Moosartige Pflanzenteile und ähnliche moosartige Gebilde werden durch Bestäuben der Stengel etc. mit gekräuselter Hanffaser hergestellt. Man kann auch den Grundkörper zuerst mit gekräuselter Hanffaser bestäuben, dann noch einmal mit Klebestoff versehen und nun mit feinem Wollstaub bestäuben. (Patentbl. **21.** 385. DRP. 108475. 24/6. 99.)

Woldemar Gandourine, Mülhausen i. E., *Verfahren zur Herstellung von weifsen oder farbigen Reserven unter Paranitranilinrot mittels kaustischer Alkalien.* Das Verf. beruht auf der bekannten Thatsache, dafs das Diazo-p-nitranilin durch die Ggw. starker Alkalien an der Kuppelung mit Phenolen, z. B. Naphtol verhindert wird. Man präpariert den Baumwollstoff wie üblich mit β-Naphtol oder Naphtoldisulfosäure-R-salz, trocknet u. druckt dann eine mittels Natronlauge u. Verdickungsmitteln wie Dextrin oder dergleichen bereitete Weifsreserve auf, oder Blaureserven, welche Ätzalkalien, Indigo und Glucose enthalten, wobei der Indigo durch kurzes Dämpfen entwickelt wird, oder Buntreserven, welche substantive Farbstoffe enthalten, die durch Ätzalkalien nicht zers. werden und sich in Ggw. desselben fixieren, z. B. Chloramingelb, Chrysamin, Chrysophenin, Diaminechtgelb, Azorceïn, Geranin, Diaminscharlach, -blau, -braun oder -blauschwarz, u. entwickelt dann im Diazo-p-nitranilinbade und säuert, oder man druckt zur Herstellung von Buntreserven auf das mit Naphtol behandelte Gewebe eine alkal. Bleilsg. aus Bleinitrat, Glycerin und Weifsreserve auf, passiert dann durch das Diazobad u. Kreide u. darauf durch Natriumbichromat, wobei sich auf den bedruckten Stellen Chromgelb bildet. Oder man bedruckt das mit Naphtol behandelte Gewebe mit einer alkal. Eisenlösung aus Eisennitrat, Glycerin u. Weifsreserve, passiert durch das Diazobad u. dann durch Ferrocyankalium u. Salzsäure, wobei sich auf den bedruckten Stellen Berlinerblau bildet. (Patentbl. **21.** 386. DRP. 108504. 10/11. 98.)

Rudolf Bodmer, Seefeld-Zürich, und **Johannes Schwarzenbach**, Friedheim-Zürich. *Vorrichtung zum Auspressen von mit Flotten behandeltem Fasergut.* (Patentbl. **21.** 430. DRP. 108650. 10/6. 98.)

William Edward Aykroyd, William Henry Aykroyd, Manningham, Bradford, und **Henry Edward Aykroyd**, Thornfield, England, *Vorrichtung zu gleichzeitiger Behandlung vieler Garnstränge beim Mercerisieren baumwollener Garne.* (Patentbl. **21.** 430. DRP. 108653. 31/3. 98.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von zweifarbigen und Kreponeffekten auf wollener Stückware.* Wolle in losem Zustande, in Strang, Bobinen- oder Kammzugform wird stark chloriert, dann mit normal gewaschener, nicht chlorierter Wolle verwebt und das so erhaltene Gewebe mit sauren Farbstoffen oder Diaminfarben gefärbt, wobei sich nur die chlorierte Wolle sehr dunkel anfärbt. Zur Hervorrufung eigentümlicher welliger, kreponartiger Effekte wird das wie oben hergestellte Gewebe mit SS. oder Alkalien behandelt oder auch gleichzeitig gewalkt oder gerauht. Durch Einweben von Baumwoll- oder Seiden-Effektfäden kann man die Mannigfaltigkeit in der Ausführung der Muster steigern. (Patentbl. **21.** 431. DRP. 108714. 24/6. 98.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Verwendung des Indigosalzes im*

Zeugdruck. Man rührt das Indigosalz (die Bisulfitverb. des *Orthonitrophenylmilchsäureketons*) vorerst in eins der üblichen Verdickungsmittel ein, macht hierauf allmählich mit Natronlauge stark alkal., druckt die so erhaltene Druckfarbe mit oder ohne Zusatz eines weiteren Reduktionsmittels auf das Gewebe, trocknet, dämpft bei Ausschlufs der Luft und wäscht. Das neue Verf. gestattet gegenüber der bisher üblichen Nachbehandlung des mit Indigosalz behandelten Gewebes mit Natronlauge eine bessere Ausnutzung des Indigosalzes u. seine Kombination mit anderen Dampffarben. (Patentbl. **21.** 431. DRP. 108722. 11/11. 98.)

Fritz Dopp sen., Berlin, *Verfahren zum Feuerfest- und Wasserdichtmachen von Gespinsten oder Geweben.* Müllsäcke für staubfreie und feuersichere Müllabfuhr werden zunächst mit einem Gemisch von Asbestpulver und Leinölfirnis und darauf wie im Hauptpatent mit einem dickflüssigen Gemisch von Glycerin u. Asbestpulver oder Graphit behandelt. (Patentbl. **21.** 431. DRP. 108723. 13/5. 99.; Zus.-Pat. zu 102314. 21/11. 97.; vgl. C. **99.** II. 280.)

Charles Herbert Scott, Gloucester, England, *Verfahren zur Herstellung von Linoleummosaik* (Patentbl. **21.** 431. DRP. 108765. 7/8. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung der Tannin-Antimon- oder der Chromverbindungen der Chinonimidfarbstoffe auf der Faser.* Das Dioxynaphtalin 2-7 u. 2-6 u. das Resorcin gemäfs Hauptpatent werden durch deren Monoalkyläther, insbesondere den Monomethyl-, Äthyl- oder Benzyläther des Dioxynaphtalins 2-7 und 2-6 und des Resorcins ersetzt. Die mittels dieser Derivate hergestellten Ausfärbungen sind widerstandsfähiger gegen kochende Seifenlösungen als die nach dem Hauptpatent erhaltenen Ausfärbungen. (Patentbl. **21.** 431. DRP. 108779. 7/8. 98.; Zus.-Pat. zu 103921. 1/3. 98.; vgl. C. **99.** II. 1077.)

Otto Paul Amend, New-York, *Neuerung im Beizen tierischer Gespinstfasern.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, dafs man das Beizen der Wolle u. Seide mit Chromsäure nicht bei Siedehitze, sondern bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt, wodurch die Faser nach Ausweis einer Versuchsreihe sehr geschont wird, und dafs man die Chromsäure dann auch bei gewöhnlicher Temperatur reduziert. (Patentbl. **21.** 431. DRP. 108847. 28/9. 93.)

Heinrich Krifsmanek und **Franz Auderieth**, Wien, *Garnhaspel zum Aufspannen von Garnsträhnen und zum Behandeln derselben mit Flotten.* (Patentbl. **21.** 432. DRP. 108881. 13/9. 98.)

F. Alt, Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung reliefartig verzierter, lederartiger Wandbekleidungen.* Reliefartig verzierte, lederartige Wandbekleidung wird dadurch hergestellt, dafs nach Art des Sterotypverfahrens nacheinander in Negativmatrizen eine die Oberfläche bildende, durchscheinende Seidenpapierschicht, hierauf Papierlagen mit ausgesprochener Färbung u. schliefslich schwarzes Fliefspapier eingetrieben wird. (Patentbl. **21.** 432. DRP. 108882. 11/6. 99.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung von Thiazinfarbstoffen auf der Faser.* Statt des Aufdruckens der Oxyindophenolthiosulfosäuren in Gemeinschaft mit schwach alkalisch wirkenden Salzen, wie Natriumthiosulfat, Natriumacetat u. Chromoxydsalzen, bringt man hier die alkalisch wirkenden Salze für sich auf die Faser, indem man entweder die Stoffe zunächst mit diesen Mitteln imprägniert und dann mit den Oxyindophenolthiosulfosäuren zusammen mit den Chromoxydsalzen überdruckt oder überklotzt oder umgekehrt ver-

führt. (Patentbl. 21. 432. DRP. 108945. 23/12. 96.; Zus.-Pat. zu 103575. 10/7. 96.; vgl. C. 99. II. 688.)

Anstriche, Farben. **John H. Davis, Lorenzo L. Merriman, Albert R. Jefsurun** u. **William R. Rummler**, Chicago, *Vorrichtung zum Zuführen und Verteilen von Farbe, Lack und dergl. auf der Oberfläche einer Tragflüssigkeit.* (Patentbl. 21. 446. DRP. 108363. 11/4. 99.)

Sigmund Rosenblum, Samuel Rideal und **Charles John Yarnold**, London, *Apparat zum Oxydieren von Ölen.* (Patentbl. 21. 446. DRP. 108633. 22/8. 97.)

O. Wentzky, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Erdfarben.* Lehm oder andere natürliche eisenhaltige Erden werden mit Schwefel unter Luftabschlufs erhitzt. Man erhält auf diese Weise schwarze Farben. Sollen bunte Farben hergestellt werden, so werden die nach obigem Verf. erhaltenen Farben an der Luft geröstet. (Patentbl. 21. 447. DRP. 108789. 18/4. 99.)

Johann Eischer, München, *Verfahren zur Herstellung von Malerfarben.* Um Malerfarben herzustellen, welche gegen Licht, Hitze u. Kälte absolut beständig sind, schmilzt man Dammarharz mit Krystallsoda, l. die M. nach dem Erkalten in Bzn. u. filtriert. Durch das Zusammenschmelzen des Dammarharzes mit Soda wird dessen freie Harzsäure in Harzseife übergeführt, welche in Bzn. unl. ist u. durch Filtration entfernt werden kann. Alsdann wird Bernstein unter Zusatz von Mohnöl oder ähnlichen trocknenden Ölen mit Spicköl geschmolzen und die Schmelze in rektifiziertem Petroleum gel. Diese Lsg. wird mit der Dammarharzbenzinlösung vermischt u. die erhaltene Mischung zum Anreiben der Farbe verwendet. (Patentbl. 21. 492. DRP. 109148. 1/12. 98.)

Ernst Kretschmann, Grofs-Lafferde, Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Papier für geheime Mitteilungen.* Papier wird mit einer Lsg. eines Kobalthaloidsalzes imprägniert. Beim Beschreiben des Papiers mit einer Kochsalzlsg. erhält man unsichtbare Schriftzeichen, die erst beim Erwärmen sichtbar werden. (Patentbl. 21. 492. DRP. 109201. 12/3. 99.)

William Henri Humphreys, Liverpool, *Verfahren zum selbstthätigen Ausbessern von Verletzungen des Luftreifens an Fahrrädern und dergl.* Die Innenfläche des Luftreifens wird mit einer Schicht von Kautschukflocken ausgekleidet. Die letzteren stellen eine plastische, stark klebrige M. dar, welche wegen der letztgenannten Eigenschaft bisher nur geringe Verwendung finden konnte. Bei eintretender Verletzung des Luftreifens soll die M. durch den Innendruck in das entsprechende Loch getrieben u. dieses verstopft werden. (Patentbl. 21. 492. DRP. 109260. 16/1. 98.)

James Robert Wood, Glasgow, *Verfahren zur Herstellung eines Lackes für Wachstuch, Fufsböden u. dergl.* Zu einer bekannten, aus Harz u. Bzn. oder Naphta hergestellten Lacklösung wird Eucalyptusöl in geringer Menge zugesetzt und das Ganze nach 3tägig. Stehen filtriert. Der Zusatz des Eucalyptusöls soll bewirken, dafs der Lack sehr schnell trocknet, beim Eintrocknen einen politurähnlichen Glanz zeigt u. antiseptische Eigenschaften besitzt. (Patentbl. 21. 491. DRP. 109052. 23/6. 98.)

Schlufs der Redaktion: den 4. Juni 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band I. Nr. 26. 27. Juni.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. G. **Mac Gregor**, *Über die Möglichkeit, die Ergebnisse der Elektrolyse in Lösungen zu berechnen, die zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten.* Die Arbeit ist ebenso wie die, welche aus derselben Zeitschrift, S. 387, zitiert wurde, ihrem wesentlichen Inhalt nach identisch mit der früher (Transactions of the Roy. Soc. of Canada [2] **4.** 117—48; C. **99.** II. 82) besprochenen Arbeit. (Elektrochem. Ztschr. **7.** 26—36. Mai.) BODLÄNDER.

W. Nernst und **F. Dolezalek**, *Über die Gaspolarisation im Bleiakkumulator.* Während zwischen Platinelektroden bei der Elektrolyse von Schwefelsäurelsgg. schon bei 1,7 Volt eine Knallgasentwickelung stattfindet, erfolgt diese im Akkumulator erst bei weit höherer Spannung, indem anstatt der Wasserzersetzung die eine weit gröfsere Energie verbrauchende B. von Schwefelsäure, Blei und Bleisuperoxyd aus Bleisulfat erfolgt. Die Erklärung für diese Erscheinung ist durch die Beobachtungen von CASPARI (Z. physik. Ch. **30.** 89; C. **99.** II. 953) gegeben, nach denen an Bleioberflächen die Entw. von Wasserstoffgas erst bei gröfserer Überspannung erfolgt. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dafs das Gas in Blei wl. ist, und dafs die zur B. von Wasserstoffblasen an der Metalloberfläche nötige Arbeitsleistung deshalb sehr grofs ist. Bleisulfat wird in einer als Kathode dienenden Platinschale bei geringer Stromdichte nicht reduziert; es erfolgt vielmehr Wasserstoffentw., wobei die Platinschale gegen eine Bleisuperoxydelektrode 1,60 Volt zeigt, während eine Bleischale mit Bleisulfat unter den gleichen Bedingungen 1,92 Volt zeigt. Dadurch, dafs an Quecksilberoberflächen die Wasserstoffentwickelung noch mehr verzögert wird, erklärt es sich, dafs ein kleiner Zusatz eines Quecksilbersalzes die Kapazität des Bleiakkumulators erhöht.

Das Ansteigen der elektromotorischen Kraft am Schlufs der Ladung des Akkumulators erklärt sich daraus, dafs nachdem das feste Bleisulfat an der Oberfläche verbraucht ist, die Bleikonzentration der Lsg. schnell sinkt, und dafs dadurch die B. von Blei und Bleisuperoxyd höhere Spannung in Anspruch nimmt, als wenn die Lsg. mit Bleisulfat gesättigt ist. (Z. f. Elektrochemie **6.** 549—50. 10/5. Göttingen.) BODL.

Henri Becquerel, *Über die Durchlässigkeit des Aluminiums für die Strahlung des Radiums.* Während der Vf. gefunden hat, dafs diejenigen Strahlen des Radiums, welche direkt durch Aluminium hindurchgehen, ebenso durch ein magnetisches Feld abgelenkt werden, wie wenn der Aluminiumschirm nicht vorhanden wäre, schliefst VILLARD aus seinen Beobachtungen, dafs die beim Durchgang durch eine geneigte Platte von Aluminium nicht gebrochenen Strahlen den nicht ablenkbaren Strahlen entsprechen, und dafs die durch ein magnetisches Feld ablenkbaren Strahlen sich wie Kathodenstrahlen verhalten und senkrecht zu der Aluminiumfläche austreten. Es sind die von VILLARD angeführten Versuche nicht streng beweisend. Es ist aber möglich, dafs in dem von VILLARD benutzten Präparat noch wenig intensive, aber sehr durchdringende Strahlen vorhanden waren, deren Wirkung erst nach langer Exponierung hervortritt. — Glas und Metalle werden durch die Strahlung so ver-

ändert, dafs sie die Luft leitend machen. Die Stoffe üben aber keine Wirkung auf die photographische Platte aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1154—57. [30/4.*].)

BODLÄNDER.

P. Villard, *Über die Strahlung des Radiums*. Läfst man Radiumstrahlen mit fast streifendem Einfall durch zwei über einander liegende photographische Platten gehen, und unterwirft man die Strahlen einem Elektromagnet, so beobachtet man auf der oberen Platte das von den ablenkbaren neben dem von den nicht ablenkbaren Strahlen verursachte Bild. Die untere Platte zeigt nur das letztere Bild, ohne dafs dasselbe schwächer erscheint als auf der oberen Platte. Es werden also die nicht ablenkbaren Strahlen durch eine Glasschicht von 1 cm nicht merklich geschwächt. Die ablenkbaren Strahlen rufen auf der unteren Platte nur bei sehr langer Exponierung einen schwachen Eindruck hervor. Eine Bleiplatte von 0,3 mm hebt die photographische Wirkung der ablenkbaren Strahlen völlig auf und schwächt nur die Wirkung der nicht ablenkbaren Strahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1178 bis 1179. [30/4.*].)

BODLÄNDER.

R. Ed. Liesegang, *Umkehrbare photochemische Vorgänge*. Im Anschlufs an die Ausführungen von LUTHER (S. 387. 894) berichtet der Vf. über einige durch Licht hervorgerufene Rkk., die im Dunkeln in umgekehrter Richtung verlaufen. Geleimtes Papier, das mit Wismutchlorid getränkt ist, bräunt sich im Licht und wird im Dunkeln wieder hell. Kaliumferrioxalat färbt sich im Licht braungelb unter Reduktion und läfst sich mit Silbersalzen entwickeln. Die Färbung verschwindet im Dunkeln nicht, wohl aber die Entwickelbarkeit. Ähnliche Erscheinungen treten auf bei Ferrirhodanid, Rhodanammonium, Rhodanaluminium, Molybdäntrioxyd und Ammoniummolybdat. (Arch. f. wiss. Phot. **2**. 111—12.)

BODLÄNDER.

Erich Müller, *Über eine Methode zur Bestimmung von Reaktionsspannungen mit dem Kapillarelektrometer*. Nach der von NERNST und seinen Schülern ausgebildeten Methode wird die Zersetzungsspannung bestimmt, indem man, von kleinen elektromotorischen Kräften ausgehend, die Zunahme der Stromstärke bei steigender elektromotorischer Kraft ermittelt und die elektromotorischen Kräfte aufsucht, von denen an eine Zunahme eine erheblichere Steigerung des Stromes verursacht als vorher. Statt nun die Stromstärken direkt mit dem Galvanometer zu messen, mifst sie der Vf. mit dem Kapillarelektrometer, da der dem Produkte iw entsprechende Spannungsabfall zwischen den Polen der elektrolysierten Zelle einen gröfseren Wert erreicht, wenn i plötzlich steigt. Die Kurven des Spannungsabfalls nach der Spannung ergaben bei Lsgg. von Salzsäure, Schwefelsäure und von Natriumchlorat mit Natronlauge scharfe Knickpunkte an den erwarteten Stellen. (Z. f. Elektrochemie **6**. 543—47. 3/5. Dresden. Techn. Hochschule.)

BODLÄNDER.

G. Bruni u. **P. Berti**, *Über das kryoskopische Verhalten der in Ameisensäure gelösten Nitroderivate*. Die bisherigen Verss. mit *Nitrobenzol*, *Dinitrobenzol*, *Trinitrobenzol*, *Trinitrotoluol*, *1,3,5-Trinitro-2-chlorbenzol*, *2,4,6-Trinitrophenol*, *2,4,6,Trinitroanisol*, *p-Nitrobenzoylchlorid* sowie andererseits mit *Nitromethan*, *Nitroäthan* und *Trichlornitromethan* ergaben als Resultat: In Ameisensäurelsgg. sind die aromatischen Nitroderivate alle mehr oder weniger stark dissociiert, die Nitroderivate der Fettreihe zeigen dagegen unter gleichen Bedingungen vollkommen normales kryoskopisches Verhalten. Vff. weisen noch besonders darauf hin, dafs die Ggw. von Hydroxyl, wie z. B. in der Pikrinsäure, auf die Dissociation keinen Einflufs hat, und dafs der Dissociationsgrad sich mit der Anhäufung der elektronegativen Gruppen im Molekül erhöht. Das zum Vergleich herangezogene Benzoylchlorid verhält sich in Ameisensäure kryoskopisch normal. Ggw. geringer Mengen von W. hat, nach Verss. mit Trinitrochlorbenzol und Ameisensäure, auf das Dissociationsvermögen des Lösungsmittels keinen Einflufs.

Zur Erklärung der hier erörterten Erscheinungen ziehen Vff. zwei Hypothesen heran, einmal daſs in Ameisensäurelsgg. sich die Nitrogruppe in die Isonitrogruppe umlagert, u. zweitens, was weit wahrscheinlicher erscheint, daſs sich Additionsprodd. der Ameisensäure mit der Nitrogruppe vom Schema $R \cdot N(:O)(OH)(COOH)$ bilden, u. diese dann dissociieren. Dafür spricht auch, daſs die wasserfreien Ameisensäure- (u. auch Essigsäure-)Lsgg. der aromatischen Polynitroderivate im Gegensatz zu ihren Lsgg. in W., A., Bzl. etc. vollkommen farblos, auch in stärkerer Konzentration, sind; auf Zusatz von W. färben sie sich intensiv gelb. — Vff. denken ihre Verss. nach den verschiedensten Richtungen hin fortzusetzen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 9. I. 273—79. 12/5. [22/4.*].) Roth.

Anorganische Chemie.

Edward Divers, *Die Produkte der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Ammoniak.* In der Veröffentlichung über Ammoniumamidosulfit (Divers u. Ogawa, s. S. 1010) haben die Vff. übersehen, daſs hierüber schon von Schumann (s. S. 500) Mitteilungen gemacht worden sind. Auſser der Thatsache, daſs Schumann auch die Ungenauigkeit von Rose's Beobachtung anführt, daſs Schwefeldioxyd sich nur mit seinem eigenen Vol. Ammoniak verbindet, haben beide Arbeiten nichts Gemeinsames. Die Hauptthatsache der Arbeit von Ogawa u. dem Vf. war die Existenz des Ammoniumamidosulfits. Schumann hat ein Prod. von gleicher Zus. erhalten als rote M., die nicht sehr hygroskopisch ist, sich in W. zu einer gelben Lsg. löst unter B. von Ammoniumsulfat, -sulfit, -thiosulfat, -trithionat u. -pentathionat, während Ammoniumamidosulfit ein weiſses krystallinisches Pulver darstellt, äuſserst zerflieſslich und l. in W. ist, wobei nur Ammoniumsulfit gebildet wird. Schumann erhielt zwei andere Prodd., die die Formeln $SO_2 \cdot NH_3$ und $3SO_2 \cdot 4NH_3$ haben, und deren wss. Lsgg. ähnlich derjenigen sind, die von der roten Substanz $SO_2 \cdot 2NH_3$ gegeben wird. Vf. hält die drei Prodd. von Schumann nur für Gemische von Substanzen, die sich durch freiwillige Zers. des Ammoniumamidosulfits gebildet haben.

Seit der Veröffentlichung der Arbeit über Ammoniumamidosulfit hat Ogawa die Existenz der Verb., der die Formel $(NH_3)_2S_2O_3$ zuerteilt wurde, unter den Zersetzungsprodd. dieses Salzes bewiesen; die wahre Formel derselben ist jedoch $N_2H_4S_2O_3$. Obgleich gegen Lakmus nur schwach sauer, bildet sie Salze: Ammoniumsalz, $NH_4N_2H_3S_2O_3$. — Kaliumsalz, $KN_2H_3S_2O_3$. — Bariumsalz, $Ba(N_2H_3S_2O_3)_2 \cdot 2H_2O$. — Bleisalz, $Pb(N_2H_3S_2O_3)_2$. Die Formel $NH_2 \cdot S \cdot NH \cdot SO_3H$ oder $NH{<}\begin{matrix} SO_2-O \\ S-NH_3 \end{matrix}$ (O und NH_3 verbunden) entspricht den bisher bekannten Eigenschaften der Substanz. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 104—5. 9/5.) Posner.

de Forcrand, *Neutralisationswärme von Wasserstoffsuperoxyd durch Kalk.* Läſst man H_2O_2 auf Kalk einwirken, so erhält man Ndd., welche eine zwischen der Löslichkeit der Barytndd. und der der Strontianndd. liegende Löslichkeit zeigen, so daſs bei Anwendung sehr verd. Lsgg. die Neutralisationswärmen meſsbar sind. In analoger Weise wie bei seinen früheren Unterss. (S. 845. 1011) berichtet Vf. über die thermischen Erscheinungen, welche bei Zusatz von 1, 2, 3, 6, 10 und 15 Mol. H_2O_2 auf CaO beobachtet werden. Konstruiert man aus den erhaltenen Resultaten eine Kurve, so ergiebt sich ein ganz analoger Verlauf derselben, wie beim Baryt beobachtet worden ist. Die Kurve setzt sich aus drei geraden Linien zusammen, welche bei $2H_2O_2$ und ca. $10H_2O_2$ einen Winkel bilden. Hierdurch ist die Bildung der Verb. $CaO \cdot 2H_2O_2$ oder $CaO_2 \cdot H_2O_2$ oder $Ca(O \cdot OH)_2$ und der Verb. $CaO_2 + 9H_2O$ angezeigt. Bei Zusatz von CaO zu der Lsg. der Verb. $Ca(O \cdot OH)_2$ entsteht $2CaO_2$. Bei

dieser Rk. werden 0,50 Cal. oder im Mittel 0,25 Cal. für jede OH-Gruppe entwickelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1250—51. [7/5.*].) Hesse.

Otto N. Witt und **Walter Theel**, *Beitrag zur Kenntnis der Ceriterden*. Die jetzt hergestellten Gasglühkörper bestehen im Durchschnitt aus 99 °/₀ Thoriumoxyd und 1 °/₀ Cerioxyd. Die Beschaffung des Thors aus dem 60—70 °/₀ Thorerde enthaltenden norwegischen Thorit und die des Cers aus dem in Schweden reichlich vorkommenden Cerit, in welchem sich mehr als 50 °/₀ Ceroxyd finden, wäre mithin die dem Bedürfnis am meisten entsprechende, sie scheitert aber daran, daſs der Thorit nicht in ausreichenden Mengen vorhanden ist. Die deutsche Gasglühlichtindustrie verwendet deshalb als Ausgangsmaterial den *Bahia-Monazit*, ein Cerophosphat mit nur 5—6 °/₀ Thorerde und etwa 30 °/₀ Cer. Aus diesen Zahlen ersieht man, daſs sich in den Fabriken allmählich bedeutende Vorräte an Cersalzen ansammeln müssen, für welche bisher eine zweckentsprechende Verwendung noch nicht gefunden ist. Hier Wandel schaffen zu können, war nur zu hoffen, wenn es gelingen würde, das Cer aus den Rückständen in reiner Form abzuscheiden. Um dieses Ziel zu erreichen, haben die Vff. die zahlreichen Vorschläge zur Trennung der seltenen Erden nachgeprüft und schlieſslich die v. Schéele'sche Modifikation (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 413; C. **99**. I. 771) des Auer v. Welsbach'schen Verf. als am zweckmäſsigsten erkannt. Das Prinzip dieses Verf. beruht auf der Beobachtung, daſs aus der Lsg. der Ammoniumdoppelnitrate das Ceroammoniumnitrat, gerade so wie das analoge Lanthansalz, beim Auskrystallisieren Praseodym mit sich niederreiſst. Da aber das Lanthandoppelsalz etwas schwerer l. ist, so sammelt es sich in den ersten, von Praseodym noch freien Fraktionen an, und wenn dann von Neodym freies Praseodym sich zu zeigen beginnt, so ist es nicht mehr mit La, sondern mit nahezu reinem Cer vergesellschaftet. Es handelt sich im vorliegenden Falle demnach im wesentlichen um eine Trennung des Cers von Praseodym, welche durch Überführung der gewonnenen Cero- in Cerverbb. durch Oxydation sich erzielen lassen muſste. — Als geeignetes Mittel hierfür erwies sich die *Überschwefelsäure*, die für analytische Zwecke schon von G. v. Knorre (Z. f. angew. Ch. **1897**. 719; C. **97**. II. 1158; **98**. I. 142) zur Überführung von Ceroin Ceriverbb. vorgeschlagen wurde. — Um die entstehenden Cerisalze als unl. basische Salze zur Abscheidung zu bringen und gleichzeitig das Mitausfallen unl. Hydroxyde anderer Metalle der Ceritgruppe zu verhindern, ist es nötig, in neutralen Fl. zu oxydieren, bezw. die sich im Verlauf der Rk. immer wieder bildende freie S. abzustumpfen, ohne die Fl. alkalisch werden zu lassen. Diese Bedingungen werden erfüllt, wenn man dafür Sorge trägt, daſs die Lsg. blaues Lakmuspapier eben noch rötet, Congopapier aber nicht mehr bläut. — 112 g des zu trennenden Ammoniumdoppelnitratgemisches werden mit 23 g Ammoniumpersulfat in 1 l W. zum Sieden erhitzt; sobald eine starke Ausscheidung von basischem Cerisalz eingetreten ist, beginnt man mit dem Zufügen von Sodalsg. oder feinpulverigem Calciumcarbonat, bis, wie man durch Tüpfelproben feststellt, die Congork. verschwindet. Nach etwa ½ stündigem Kochen wird das Congopapier von einem Tropfen der Fl. nicht mehr gebläut; man entfernt alsdann die Wärmequelle und wäscht den sich rasch absetzenden Cernd. zunächst durch Dekantieren, dann auf dem Filter aus. Das ammoniakalisch gemachte Filtrat darf von H_2O_2 nicht gefärbt werden; tritt eine, wenn auch nur schwache Gelbfärbung auf, so muſs das ganze Filtrat nochmals, wie angegeben, durch Persulfat von Cer befreit werden. Der Cernd., ein seidenglänzendes, leicht zerreibliches Pulver von blasser Crêmefarbe l. sich in sd. Salpetersäure zu einer orangeroten Fl.; aus dieser fällt man die Schwefelsäure mittels Bariumnitrat, reduziert das Cerisalz durch H_2O_2 und neutralisiert mittels NH_3. Aus der eingedampften Fl. krystallisiert reines Ceroammoniumnitrat in groſsen Tafeln und Säulen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1315—24. 14/5. [23/4.*] Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochsch. Charlottenburg.) Stelzner.

Josef Zehenter, *Über das Verhalten des Uranylacetats u. einiger seiner Doppelsalze zu Wasser.* Uranylacetat. Während das früher im Handel vorkommende Präparat mehr oder weniger Na-Acetat enthielt, wird jetzt ein natronfreies *Uranylacetat*, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$, geliefert, das sich von dem Doppelsalz dadurch unterscheidet, dafs es in prismenförmigen Krystallen erscheint und beim Glühen schwarzes Uranoxyduloxyd, U_3O_8, hinterläfst. Es verliert, entgegen WERTHEIM's Angabe, das Krystallw. schon bei 110°; bei 275° findet Zers. statt, u. der Rückstand besteht aus fast reinem Urantrioxyd, UO_3. D^{15}. 2,893 (in Bzl.). 100 Tle. W. von 15° lösen 7,694 g Salz. Wss. Lsgg. von Uranylacetat verändern sich im Dunkeln nicht; im Tages- oder Sonnenlichte dagegen scheiden sich unter Gasentw. violettbraune, beim Auswaschen gelb werdende Flocken ab, die wahrscheinlich aus *Uranohydroxyd* oder *Uranoxydoxydulhydrat* bestehen, das an der Luft in Uranylhydroxyd $UO_2(OH)_2$, übergeht. Bleibt eine gesättigte wss. Lsg. von Uranylacetat längere Zeit im Halbdunkel stehen, so scheiden sich (wahrscheinlich rhombische) mkr. Prismen eines durch h. W. leicht zers. *basischen Uranylacetates*, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + UO_2(OH)_2 + 3^1/_2 H_2O$, ab. Sehr verdd. Lsgg. von Uranylacetat erleiden beim Kochen unter Rückflufs keine Zers., bei zehn- und mehrprozentigen dagegen scheidet sich, ebenso wie beim Abdampfen auf dem Wasserbade, ein schwefelgelber, in W., A. u. Ä. fast unl. Nd. ab, der gleichfalls aus einem *basischen Uranylacetat*, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2UO_2(OH)_2$, besteht. Letzteres entsteht auch, wenn konz. Lsgg. von Uranylacetat erhöhtem Drucke und erhöhter Temperatur (6 Stdn. bei 140°) ausgesetzt werden; erst beim Erhitzen sehr verdd. Lsgg. (8 Stdn. bei 140—150°) erhält man, entsprechend RIBAN's Angabe, Uranylhydroxyd.

Kaliumuranylacetat. Besitzt, aus reinem Uranylacetat und Kaliumacetat dargestellt, die Zus. $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + KC_2H_3O_2 + {}^1/_2H_2O$. D^{15}. 2,396 (in Bzl.). 1%ige Lsgg. scheiden beim Kochen unter Rückflufs ein mit 10 Mol. H_2O (von denen 5 bei 110° entweichen) krystallisierendes *Kaliumhexauranat*, $K_2O \cdot 6UO_3$, als gelbes, mikrokrystallinisches, in k. und h. W. fast unl. Pulver ab, das sich beim Erhitzen über dem Gebläse dunkelolivengrün färbt und dann im Sinne der Gleichung:

$$3(K_2O \cdot 6UO_3) = 3(K_2O \cdot 4UO_3) + 2U_3O_8 + O_2$$

zersetzt. Dampft man dagegen eine wss. Lsg. von Kaliumuranylacetat unter Wasserzusatz so lange ab, bis das W. nicht mehr sauer reagiert, so bleibt ein krystallwasserhaltiges *Kaliumtetrauranat*, $K_2O \cdot 4UO_3 + 5H_2O$, als gelbes Pulver zurück.

Natriumuranylacetat. Kalt gesättigte Lsgg. des Salzes verändern sich selbst bei monatelangem Stehen im zerstreuten Tageslichte nicht; beim Erwärmen unter Rückflufs scheidet sich, bei verdd. Lsgg. in gröfserer Menge, ein charakteristisch schimmerndes, schwefelgelbes, mikrokrystallinisches Pulver ab, das in k. und h. W. fast unl. ist und sich beim Erhitzen rot, dann braun und schliefslich schwarzgrau färbt. Wird ein geringer Na-Gehalt nicht berücksichtigt, so liegt wahrscheinlich *Uranylhydroxyd*, $UO_2(OH)_2 + H_2O$, vor. Anders verhalten sich wss. Lsgg. von Natriumuranylacetat, die im Wasserbade bis zur neutralen Rk. eingedampft werden; sie hinterlassen orangegelbes *Natriumpentauranat*, $Na_2O \cdot 5UO_3 + 5H_2O$.

Ammoniumuranylacetat, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + NH_4C_2H_3O_2$. Nach WERTHEIM's Vorschrift dargestellt, krystallwasserfrei; D^{15}. 2,219 (in Bzl.). Die Angabe WERTHEIM's, dafs sich das Salz beim Kochen mit W. nicht zersetze, ist unrichtig; eine mehrere Stunden unter Rückflufs gekochte 1%ige Lsg. scheidet mkr. Krystalle eines in k. und h. W., sowie Laugen unl. *Ammoniumhexauranats*, $(NH_4)_2U_6O_{19} + 10H_2O$, ab, das $6H_2O$ bei 120° verliert u. sich bei stärkerem Erhitzen im Sinne der Gleichung:

$$(NH_4)_2U_6O_{19} + 4H_2O = 5H_2O + 2NH_3 + O_2 + 2U_3O_8$$

zersetzt. Beim Liegen an der Luft nimmt der NH_3-Gehalt des Präparates nicht ab.

Das gleiche Prod. bildet sich, jedoch weniger rein, beim Abdampfen einer wss. Lsg. des Doppelsalzes. (Monatshefte f. Chemie **21**. 235—55. 8/5. [1/2.*] Innsbruck. Lab. der k. k. Oberrealschule.) HELLE.

Konrad Natterer, *Über Bronzen aus Ephesus.* Vf. untersuchte eine von den österreichischen Ausgrabungen in Epheaus herstammende Bronze, Bruchstücke einer Athletenstatue, die unter einer 6 m starken Schuttschicht in feuchtem Erdreich gelegen hatten und dabei oxydiert und stark korrodiert worden waren. Die von der, Chloride und Sulfate enthaltenden Kruste befreite Bronze zeigte u. Mikr. wie Zinn aussehende weiſse Flecke und von mürben, rotbraunen oder schwarzen MM. erfüllte Poren, also auch im Inneren Andeutungen von Entmischung und begonnener Korrosion. Auſser geringen Zinkmengen zweifelhaften Ursprungs enthielt die Bronze 6,09% Sn, 4,87% Pb u. 89,64% Cu. Als zum Zwecke der Restaurierung sämtliche Bruchstücke der Statue in einer Eisenpfanne mit Holzkohlen zum schwachen Glühen erhitzt und in W. abgelöscht wurden, zeigten sich an zahlreichen Stellen der Bronzeoberfläche Kügelchen geschmolzenen Metalles, die fast ganz aus Zink bestanden (eine andere, ebenfalls aus Ephesus stammende Bronze lieferte beim Erhitzen Metalltropfen, die hauptsächlich Blei enthielten); da Zink den Alten nicht zugänglich war, und ein Aussaigern des Zinks aus der Bronze, die vielleicht unter Verwendung von Zinkerz oder Zn-haltigem Kupfererz bereitet wurde, nicht anzunehmen ist, so vermutet Vf., daſs der Zinkgehalt der Bronze von Messing herrührt, das etwa bei späteren Ausbesserungen der Statue benutzt wurde oder sonst in irgend einer Form zu der Statue oder ihren Trümmern gelangt ist. (Monatshefte f. Chemie **21**. 256—62. 8/5. [15/2.*] Wien. Lab. des Hofrats LIEBEN.) HELLE.

P. Termier, *Krystallographische Studien am Kadmium und am Zink.* Im Anschluſs an frühere Arbeiten von H. G. WILLIAMS u. W. M. BURTON (Amer. Chem. J. **11**. 1889; C. **89**. II. 243 u. Amer. Chem. J. **14**. 273. 1892; C. **92**. II. 449) hat Vf. unter Assistenz von RICHARD durch H. LE CHATELIER im Vakuum bei niedriger Temperatur dargestellte Zink- und Kadmiumkrystalle krystallographisch bearbeitet und kommt zu folgendem Ergebnis: Der Isomorphismus beider Metalle ist weit vollkommener, als seinerzeit von WILLIAMS angegeben wurde. Die Grundform ist bei beiden Metallen eine hexagonale, vielleicht rhomboedrische (a : c = 1 : 1,335 für Kadmium und 1 : 1,356 für Zink). Die bei der Dest. gewonnenen Sphärolithe mit polyedrischen Flächen sind von einem Zentrum ausgehende Krystallbüschel, welche je von einer zur Axe senkrecht gestellten Fläche begrenzt sind. Sämtliche derartigen Flächen geben in gleicher Weise bei beiden Metallen Gleitfiguren mit hexagonaler Symmetrie. Die durch rasches Erkalten entstandenen, aus einem Aggregat von vier durcheinander gewachsenen Krystallen bestehenden traubigen oder kugeligen MM. liefern überhaupt keine oder wenigstens keine symmetrischen Gleitfiguren. (Bull. Soc. franç. Minéral. **23**. 18—25.) HAZARD.

Organische Chemie.

Octave Dony-Hénault, *Über die Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege. Erste Mitteilung.* Die günstigsten Verhältnisse für eine Chlorierung, Oxydation oder Reduktion lassen sich am besten ermitteln, wenn man das kleinste Potential feststellt, welches eben innegehalten werden muſs, damit der an der Elektrode ausgeschiedene Stoff chemisch einwirkt. Dieses Potential wird meist niedriger liegen als dasjenige, bei welchem der Stoff, ohne durch eine chemische Einw. gebunden zu werden, sich frei ausscheidet. Das ist z. B. bei der Elektrolyse einer Chloridlsg. in Ggw. von Phenol der Fall, wobei, wie durch Messung der Zersetzungsspannungen

ermittelt wurde, Chlor mit 0,9 Volt entladen wird, während es in Abwesenheit von Phenol gegen eine Wasserstoffelektrode mit 1,31 Volt entladen wird. Zwischen 0,9 u. 1,31 Volt liegen die Spannungen, die zweckmäſsig zu elektrolytischer Chlorierung des Phenols angewandt werden müssen, wenn man die rationellen Bedingungen zur Darst. der einzelnen Chlorsubstitutionsprodd. feststellen will. In dem besonderen Falle bot die Ausscheidung eines nicht leitenden Überzuges an der Anode der weiteren Untersuchung Schwierigkeiten.

Die Untersuchung der Zersetzungskurven von 0,9 normaler Schwefelsäure in Ggw. von Äthylalkohol und von Aldehyd ergab, daſs der Zersetzungspunkt, bei dem sich OH-Ionen abscheiden, durch die Ggw. von A. erheblich, durch Aldehyd aber nicht erniedrigt wird. Daraus folgt, daſs in saurer Lsg. nur *Aldehyd*, nicht aber Essigsäure das Prod. der anodischen Oxydation sein kann. In der That zeigte sich auch, daſs die B. des Aldehyds an der Anode bei Spannungen unter 1,66 Volt dem FARADAY'-schen Gesetz entspricht. Äthylschwefelsäure und Essigsäure waren nicht entstanden. *Äthylschwefelsäure* entsteht nur bei höherem anodischen Potential; die B. erklärt sich nach Annahme des Vf.'s dadurch, daſs bei höherem Potential an der Anode die Ionen HSO_4 entladen werden, die vielleicht mit Ionen C_2H_5 zusammentreten. Bei noch höherer Spannung bildet sich etwas Essigsäure. Aus Methylalkohol entsteht an der Anode kein Formaldehyd.

Es wurde geprüft, ob die gleiche Oxydation wie durch den Strom auch durch Oxydationsmittel von gleichem Potential bewirkt würde: Ferricyankalium oxydiert Äthylalkohol nicht in saurer und neutraler, sondern nur in alkal. Lsg. Es entsteht hierbei aber nicht Aldehyd, sondern Essigsäure. Bleisuperoxyd oxydiert Äthylalkohol in schwach alkal. Lsg. zu Aldehyd, und nur in sehr geringem Maſse zu Essigsäure. Auch Kupferoxyd oxydiert Alkohol in sehr schwach alkal. Lsg. nur bis zu Aldehyd. Es wird hierdurch die Analogie zwischen chemischen und elektrochemischen Oxydationsmitteln bestätigt. (Z. f. Elektrochemie **6**. 533—43. 3/5. Göttingen. Int. f. physik. Chemie.) BODLÄNDER.

V. Auger, *Über eine neue Darstellungsmethode für die Nitromethane.* Durch Einw. von K-Nitrit auf K-Chloracetat entsteht nach PREIBISCH (J. pr. Chem. [2] **8**. 316) Nitromethan. Vf. hat diese Methode zur Darst. der höheren Homologen des Nitromethans angewandt. Die α-bromierten Fettsäuren mit normaler Kette ergaben bei dieser Rk. das Nitromethan, welches dem niederen Homologen entspricht. Bei denjenigen Fettsäuren, bei denen das Br-Atom in tertiärer Stellung sich befindet, entsteht in geringer Ausbeute nur das entsprechende Pseudonitrol:

$$R_2CBrCO_2Na + 2NaNO_2 = NaBr + Na_2CO_3 + R_2C{<}^{NO}_{NO_2}.$$

Zur Darst. von *Nitroäthan* werden 20 g α-Brompropionsäure mit K_2CO_3 neutralisiert, mit 20 g Na-Nitrit u. so viel W. versetzt, daſs das Volum der Lsg. 100 ccm beträgt. Durch Dest. des Gemisches aus einem Kolben mit niedrig angesetztem Abfluſsrohr werden 50% der theoret. Ausbeute an Nitroäthan erhalten. — Aus n. α-Brombuttersäure und Na-Nitrit werden in analoger Weise 45% *Nitropropan* erhalten. — α-Brombuttersäure giebt beim Erhitzen mit Na-Nitritlösung *Isopropylpseudonitrol*, $(CH_3)_2C{<}^{NO}_{NO_2}$. — *Nitroisobutan*, F. 58°, wird in entsprechender Weise aus Bromisovaleriansäure erhalten. Ausbeute: 50%. — Das Na-Salz der α-Bromheptylsäure giebt bei Einw. von 3 Mol. Na-Nitrit *Nitrohexan*, Kp_{15}. 78—80°, Kp. 178—181° (unkorr.). Daneben bildet sich *α-Oxyheptylsäure*, Blättchen, F. 65°. — Mit α-Brompalmitinsäure wurde ein positives Resultat nicht erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 333—36. 5/5.) HESSE.

K. A. Hofmann u. **Julius Sand**, *Über das Verhalten von Merkurisalzen gegen Olefine.* Während das Acetylen bei der Einw. von Merkurisalzen (HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2212. 2783; C. **98**. II. 812; **99**. I. 19) unter gleichzeitiger Wasseraufnahme Di- oder Trimerkurisubstitutionsprodd. des Acetaldehyds liefert, verhalten sich die Äthylenabkömmlinge bei dieser Rk. völlig abweichend. Die gelben Ndd., welche nach DENIGÈS (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1145; C. **98**. I. 1166) aus Merkurisulfat und Propylen, Butylen oder Amylen entstehen und der Formel: $\left[SO_4{<}{Hg \atop Hg}{>}O\right]_3$, C_nH_{2n} entsprechen, geben mit Alkalien keine alkalil., Hg-haltigen Stoffe und werden von SS. in Merkurosalze und aldehydartige Prodd. zerlegt. Sie sind daher in der Konstitution völlig verschieden von den im Folgenden und in den beiden nachstehenden Rff. beschriebenen Substanzen, welche die Vff. bereitet haben. — Läfst man Äthylen, $CH_2:CH_2$, auf Merkurisalze oder HgO einwirken, so scheint zunächst eine Addition der Reaktive zu erfolgen, in der Art, dafs sich z. B. die Ionen $Cl\cdot Hg^+$ u. Cl^- an die Doppelbindung anlagern unter B. des Äthanolquecksilberchlorids, $Cl\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl$, das den schon lange bekannten Verbb. $C_2H_4FeCl_2$, $C_2H_4PtCl_2$ und $C_2H_4IrCl_2$ entsprechen dürfte. Aus der gesättigten Verb. läfst sich Salzsäure abspalten u. das Äthylenquecksilberchlorid, $Cl\cdot Hg\cdot CH:CH_2$, bezw. Polymerisationsprodd. desselben, gewinnen. Andererseits gehen durch völlige oder partielle Hydrolyse des Dichlorprod. aus diesem Äthanolquecksilbersalze, z. B. $Cl\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$, oder substituierte Äther, z. B. $Cl\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot Cl$, hervor. Alle diese Salze sind mannigfacher Umwandlungen fähig; so bilden sie beispielsweise beständige Sulfide. Abweichend von zahlreichen anderen Quecksilberkohlenstoffverbb. werden sie jedoch von starker Salzsäure sehr leicht in Merkurisalze und Äthylen zerlegt. Diese Rk. ist so zu deuten, dafs zunächst HCl zu der Verb. $Cl\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl$ addiert wird und diese letztere dann in C_2H_4 und $HgCl_2$ dissociiert. Im übrigen ist die Hydrolyse umkehrbar und von der Menge der freien S. abhängig:

$$CH_2:CH_2 + HgCl_2 \rightleftarrows Cl\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl$$
$$Cl\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl + H_2O \rightleftarrows Cl\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH + HCl.$$

Ferner können Äthylenverbb. vom Typus des Nitrats $NO_3\cdot Hg\cdot CH:CH_2$, die S., welche sie bei ihrer B. aus den primären Additionsprodd. abspalteten, bei gröfserer Konzentration wieder aufnehmen, doch sind die Vorgänge auch hier umkehrbar im Sinne des Schemas:

$$CH_2:CH_2 + Hg(NO_3)_2 \rightleftarrows NO_3\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NO_3$$
$$NO_3\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NO_3 \rightleftarrows NO_3\cdot Hg\cdot CH:CH_2 + HNO_3.$$

Experimentelles. I. Äthanolmerkurisalze. Leitet man *Äthylen* in eine nicht ganz gesättigte $HgCl_2$-Lsg., so fallen zunächst glänzende, doppelbrechende Lamellen der Zus. $C_6Hg_4Cl_4O_4H_{10}$ aus, denen sich später derbe, stark glänzende Spiefse des *Äthanolquecksilberchlorid-$HgCl_2$-Doppelsalzes*, $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot Cl + HgCl_2$, beimischen. Das Doppelsalz wird durch Abschlämmen von der anderen Verb. getrennt und, aus Sprit umkrystallisiert, in Platten erhalten; mit KOH spaltet es 1 Mol. HgO ab und giebt eine Lsg., aus welcher CO_2 die *Verbindung* $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HgCl$ abscheidet; KCN und SS. zers. unter Äthylenentw.; aus der Lsg. in viel W. fällt H_2S schliefslich alles Hg als HgS, während in der Fl. A. nachweisbar wird. — Aus alkal. Hg-Lsgg., z. B. dem NESSLER'schen Reagens, konnten mit Äthylen keine Verbb. erhalten werden, dagegen nahm gesättigte Hg-Acetatlsg. das Gas begierig auf. Fügt man zu der alkal. Lsg. KCl, KBr oder KJ und leitet nach einigen Stunden CO_2 ein, so fallen die entsprechenden Halogenide aus: *Chlorid*, $HO\cdot CH_2\cdot$

CH_2·Hg·Cl. F. 155°. — *Bromid*, HO·CH_2·CH_2·Hg·Br. F. 158°; vereinigt sich in A. mit NH_3 zu der Verb. HO·CH_2·CH_2·Hg·BrNH_3, krystallinisches Pulver vom F. 150°. — Durch Brom in A. läfst sich das Bromid zur *Monobromquecksilberessigsäure*, Br·Hg·CH_2·COOH, oxydieren; weifser krystallinischer Ndd., der von KCN zers. wird, gegen 20%ige Salpetersäure, verd. Salzsäure u. NH_3 dagegen beständig ist und mit KJ ein gelbes Jodid liefert. — Fügt man Na-Äthylat zur alkoh. Lsg. des Bromids, so fällt eine *Verbindung* CH_2·CH_2·Hg·O (ringförmig) als weifses Pulver aus, das unscharf bei 146° schm. und von W. leicht zu einer alkal. Fl. gel. wird, aus welcher verd. SS. weifse Ndd. fällen, während nach Eintritt saurer Rk. Entw. von Äthylen erfolgt.

II. Äthensalze. Verbb. vom Typus CH_2 : CH·Hg·X lassen sich nur mit dem Jodid und Nitrat erhalten. Das *Äthenquecksilberjodid*, CH_2 : CH·Hg·J, bildete sich, als eine Merkurinitratlsg. mit Äthylen unter wiederholtem Zusatz von KOH gesättigt, dann mit KJ vermischt und mit CO_2 gefällt wurde; silberglänzende Blättchen aus Methylalkohol; F. 147°; ll. in h. A., Holzgeist; zll. in h. W.; wird von HCl oder KCN unter Einw. von Äthylen zers.; liefert beim Kochen mit HgO und KOH die bereits beschriebene unl. Form der *Dimerkuriessigsäure*, (HO·Hg)(Hg)C·COOH. In alkoh. KOH l. sich das Jodid leicht, wobei ungefähr 1 Mol.-Gew. KOH erforderlich ist; hierbei bildet sich jedenfalls das ll. Hydroxyd, CH_2 : CH·Hg·OH, oder das Anhydrid, CH_2·CH_2·Hg·O (ringförmig), denn da die alkal. Lsg. beim Kochen mit CH_3J das Jodid zurückliefert, so ist die B. einer Metallverb. in der Lsg. unwahrscheinlich. Jodmethyl allein zers. das Jodid bei 150° unter B. von HgJ_2 u. KW-stoffen. — Durch Umsetzung mit $AgNO_3$ in methylalkoh. Lsg. geht das Äthanolquecksilberchlorid in das *Äthenquecksilbernitrat*, CH_2 : CH · Hg ·NO_3, über; kugelig vereinigte, stark glänzende, doppelbrechende Blättchen, die in W. ll. sind und beim Erhitzen verpuffen. — Versetzt man eine alkal. Lsg. des Äthanolquecksilberchlorids mit KSH, so scheidet sich das *Äthanolquecksilbersulfid*, (HO·CH_2·CH_2·Hg$)_2$S, als krystallinische Fällung ab. Durch Kochen mit W. entsteht daraus das *Äthanolquecksilbersulfhydrat*, HO·CH_2·CH_2·Hg·SH; Krystallflitter aus h. W. — Die B. der beiden Schwefelverbb. zeigt, wie fest die Kohlenstoffquecksilberbindung an sich ist, und bietet einen wichtigen Beweis dafür, dafs die leichte Zers. der Olefinquecksilberverbb. durch Salzsäure, wie oben erwähnt ist, auf eine intermediäre B. von Chloräthylquecksilbersalzen zurückzuführen ist.

III. Äthylätherquecksilbersalze. Dem bei der Darst. des Doppelsalzes HO·CH_2·CH_2·Hg·Cl + $HgCl_2$ erwähnten Chlorid, $C_6Hg_4Cl_4O_4H_{10}$, entspricht das *Sulfat* $C_6Hg_4(SO_4)_2O_4H_{10}$, das aus möglichst neutralen konzz. Merkurisulfatlsgg. durch Äthylen gefällt wird. Löst man diese Verbb. in 10%ig. KOH, fügt ein Halogenalkali hinzu und sättigt mit CO_2, so fallen die Ätherquecksilbersalze aus, die sich übrigens in beträchtlicher Menge auch bilden, wenn man die aus Merkurisalzen, Äthylen u. Alkali bereiteten Lsgg. mehrere Wochen sich selbst überläfst. — *Chlorid*, (Cl·Hg·CH_2·$CH_2$$)_2$O; körnig krystallinische Nd.; F. (undeutlich) ca. 190°; wl. in W., ..., Ä. — Bromid, (Br·Hg·CH_2·$CH_2$$)_2$O. Weifses Krystallpulver. — Das Carbonat, CO_3(Hg·CH_2·CH_2·O·CH_2·CH_2·Hg), fällt aus der alkal. Lsg. des obigen Sulfats durch CO_2 aus; aus der ammoniakalischen Lsg. scheidet $CaCl_2$ kohlensaures Ca ab. Durch KCN oder HCl wird aller Kohlenstoff des eingangs erwähnten Chlorids und Sulfats, sowie der Äthersalze als Äthylen abgeschieden. — Ein *polymeres Jodid*, (C_2H_3HgJ$)_x$, bildet sich auf Zusatz von KJ zur alkal. Lsg. des Äthylenmerkurisulfat..., Flitter aus Alkali; F. 161°. Die gleiche Substanz wird erhalten, wenn man ...re Merkurinitratlsgg. mit Äthylen sättigt, dann alkalisch macht und zu der filtrierten Fl. KJ fügt; auch diese Verb. liefert bei der Zers. mit Salzsäure die berechnete Menge Äthylen. — Ein analoges *Sulfid*, (C_2H_3Hg$)_2$S, wird aus der alkal.

Lsg. des Merkurisulfatäthylens durch KSH als weifser Nd. gefällt, der durch Kochen mit W. unverändert bleibt und in h. KOH unl. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1340—53. 14/5. [28/3.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) Stelzner.

Julius Sand und **K. A. Hofmann**, *Einwirkung von Propylen und Butylen auf Merkurisalze.* Während aus Äthylen und Hg-Salzen vier verschiedene Typen von Quecksilberkohlenstoffverbb. entstehen, giebt das Propylen nur Propanolsalze, X·Hg·C_3H_6·OH, die wahrscheinlich Abkömmlinge des Isopropylalkohols sind, und das Butylen Derivate des tertiären Butylalkohols, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot$Hg·X. In letzterem Falle liefs sich noch ein wasserfreies Jodid, $(CH_3)_2C:CH\cdot$Hg·J, und ein komplizierter zusammengesetztes Chlorid der Formel $C_4Hg_4Cl_4(OH)_6 + H_2O$ gewinnen. Alle diese Substanzen zerfallen unter der Einw. von 20%iger Salzsäure quantitativ in das betreffende Olefin und Merkurisalz; ihre Reindarst. ist durch die tiefe Lage des F. und bedeutende Löslichkeit in A. und Ä. erschwert. — Für die *Darstellung des Propylens*, $CH_2:CH\cdot CH_3$, empfehlen die Vff., nach Beilstein und Wiegand (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 1498), 3 Tle. *n*-Propylalkohol allmählich auf 4 Tle. P_2O_5 fliefsen zu lassen u. zu erhitzen, sobald die erste spontane Rk. vorüber ist. Das Gas fällt aus Merkurisulfatlsgg. einen gelben Nd., der viel basisches Hg-Sulfat enthält u. an KOH nur wenig abgiebt, dagegen sind Merkurinitrat u. -acetat für die Bereitung von Propanolverbb. sehr geeignet. Aus den alkal. gemachten und mit der genau berechneten Menge KJ versetzten Lsgg. fällt CO_2 nach 12-stündigem Stehen das *Propanolquecksilberjodid*, HO·C_3H_6·Hg·J; Nadeln aus Bzl. oder Ä., F. 68°; ll. in absol. A., Ä.; wl. in CS_2, Bzl., W.; kl. in Lg. — *Bromid*, HO·C_3H_6·Hg·Br. Krystalle aus A. + Ä., F. 76°. — *Chlorid*, HO·C_3H_6·Hg·Cl. Prismen aus Ä., F. ca. 53°; ll. — Beim Einleiten von H_2S in die alkal. Lsgg. des Bromids oder Chlorids fällt zunächst ein weifses *Sulfid* heraus, das später unter Übergang in das *Sulfhydrat* wieder gelöst wird. — Zur Darst. der *Butanolquecksilbersalze* diente das Gemisch von *Isobutylen*, $(CH_3)_2C:CH_2$, mit wenig Pseudobutylen, $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_3$, das sich aus 200 g Isobutylalkohol, 200 g Schwefelsäure u. 50 g W. entwickelt. Dieses Gas wirkt auf wss. $HgCl_2$-Lsg. nur äufserst langsam unter Fällung eines weifsen, mikrokrystallin. Nd. ein; Merkuriacetat absorbiert das Gemisch der beiden Butylene dagegen unter intensiver Rotfärbung in reichlichen Mengen; auf Zusatz von KOH fällt nur wenig HgO aus, und durch Einleiten von CO_2 in die mit der molekularen Menge Halogenalkali vermischten Fll. können nach 24-stündigem Stehen die betreffenden Butanolsalze dann leicht ausgefällt werden; die Ndd. sind in A. u. Ä. leichter l., als in W. und geben aus Bzl. schöne Krystalle. — *Butanolquecksilberbromid*, HO·C_4H_8·Hg·Br. Glänzende Prismen, F. 66°; vereinigt sich in absol. äth. Lsg. mit NH_3 zu der Verb. HO·C_4H_8·Hg·Br,NH_3; aus der Lsg. in verd. Alkal. fällt H_2S einen Nd., der ölig ist und später wieder aufgelöst wird. — *Chlorid*, HO·C_4H_8·Hg·Cl. Krystalle aus Ä., F. 52°. — Das analog erhaltene Jodid besitzt die Zus. eines *Butenquecksilberjodids*, C_4H_7·Hg·J; Spiefse aus Ä.; Prismen aus Bzl. oder CS_2. — Aus möglichst neutralen Merkurisulfatlsgg. fällt Butylen ein intensiv gelbes Pulver von komplizierter Zus., das in 10%iger Schwefelsäure fast unl. ist und beim Kochen mit Kochsalzlsg. in ein Gemisch von Kalomel mit dem roten Chlorid $C_4Hg_4Cl_4(OH)_6 + H_2O$, übergeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1353—58. 14/5. [28/4.] Chem. Lab. der kgl. Akad. der Wiss. München.) Stelzner.

Julius Sand u. **K. A. Hofmann**, *Einwirkung von Allylalkohol auf Merkurisalze.* Während bei der Vereinigung der Olefine mit Merkurisalzen fast immer unter gleichzeitiger Anlagerung von W. quecksilbersubstituierte gesättigte Alkohole oder Äther entstehen (vgl. die beiden voranstehenden Reff.), zeigt der *Allylalkohol* die Tendenz zur Abspaltung von W.: Durch Einw. dieses A. auf k. saure Merkurisalzlsgg. bildet

sich *Allenquecksilbersalze*, $X \cdot Hg \cdot CH : C : OH_2$, die gegen KCN, H_2S, Jod, KJ äufserst beständig sind, von konz. Salzsäure erst in der Hitze angegriffen werden, sich aber in Ggw. von Alkalien leicht in *Allylalkoholquecksilbersalze*, $X \cdot Hg \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot OH$, umwandeln. — Dafs in den ersteren Salzen Allen- u. nicht Allylenabkömmlinge vorliegen, schliefsen die Vff. daraus, dafs beim Erhitzen mit SS. weder Akroleïn, noch Aceton entsteht, und dafs die Substanzen nicht explosiv sind. — *Allenquecksilbernitrat*, $NO_3 \cdot Hg \cdot C_3H_3$, scheidet sich als Haufwerk grofser Krystalldrusen ab, wenn man 100 g $Hg(NO_3)_2$ in möglichst konz. wss. Lsg. in Ggw. von 20%iger Salpetersäure mit 8 g Allylalkohol einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst. Das Salz ist in W. u. organischen Solvenzien fast unl., verpufft beim Erhitzen und wird von sd. 10%iger Salzsäure nur langsam zersetzt. — *Saures Sulfat*, $HO_4S \cdot Hg \cdot C_3H_3$. Krystallkrusten. — Das *Doppelsalz*, $2Cl \cdot Hg \cdot C_3H_3 + HgCl_2$, fällt aus wss. Sublimatlsg. und Allylalkohol allmählich in Gestalt weifser Flocken nieder; KOH fällt nur $^1/_3$ des Hg-Gehaltes als HgO. — Bleibt eine mit Allylalkohol vermischte $Hg(NO_3)_2$-Lsg. sehr lange Zeit stehen, so fällt W. aus dem gelben Filtrat vom Allenquecksilbernitrat ein gelbstichigweifses Nitrat, das von Alkalien geschwärzt wird und mit Salzsäure, unter Verbreitung des Geruches nach Akrylsäure, Kalomel liefert; wahrscheinlich liegt hier der zweifach substituierte Allylalkohol, $(NO_3 \cdot Hg)(HO \cdot Hg)C(OH) \cdot CH : CH_2$, vor. — Die Allylalkoholquecksilbersalze sind am leichtesten durch Lösen der Allenverbb. in Alkalien und Fällen der mit Halogenalkalien vermischten Fll. durch CO_2 darstellbar. — Das *Chlorid*, $Cl \cdot Hg \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot OH$, und das *Bromid*, C_3H_5OHgBr, sind weifse, krystallin. Pulver; das *Allylalkoholquecksilberjodid*, C_3H_5OHgJ, scheidet sich aus der h. alkal. Lsg. in Flittern ab; das *Cyanid*, $CN \cdot Hg \cdot C_3H_5O$, fällt aus der alkal. Lsg. des Nitrats auf Zusatz von KCN als dicker, weifser Nd. heraus. — Aufser diesen Salzen wurden noch ein weifses, sehr beständiges Sulfid und ein basisches Carbonat erhalten. — Die Salze, mit Ausnahme des Cyanids, lösen sich in Alkalien unter Verbrauch von 1 Äquivalent Base pro Atom Hg, mithin wahrscheinlich unter B. des ll. Hydroxydes $HO \cdot Hg \cdot C_3H_5O$. Auch Ammoniak löst die Mehrzahl der Salze, und beim Verdunsten dieser Lsgg. scheiden sich grofse, fettglänzende, NH_3-haltige Krystalle ab. — Von dem ZININ'schen Quecksilberallyljodid, $C_3H_5 \cdot Hg \cdot J$, das aus Allyljodid und Hg entsteht (LIEBIG's Ann. **98**. 363), unterscheiden sich die Allen- u. Allylquecksilbersalze der Vff. durch ihre grofse Beständigkeit. — Bei der Reduktion des Chlorids $Cl \cdot Hg \cdot C_3H_5O$ mit Zink und verd. Salzsäure trat der Geruch nach Allylalkohol auf. $KMnO_4$ oxydiert die Verb. sofort unter B. von Oxalsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1358—64. 15/4. [28/4.] Chem. Lab. der kgl. Akad. der Wiss. München.) STELZNER.

K. A. Hofmann, *Über das Mercarbid* $C_2Hg_6O_4H_2$. Die Bezeichnung „*Mercarbid*" schlägt der Vf. für Substanzen vor, die eine oder mehrere, vollkommen durch 3 Hg-Atome substituierte Methylgruppen enthalten; die *Verbindung* $C_2Hg_6O_4H_2$, deren Konstitution jetzt sichergestellt erscheint, ist demgemäfs das *Mercarbid des Äthans*, $HO \cdot Hg)\left(O<^{Hg}_{Hg}>\right)C \cdot C\left(<^{Hg}_{Hg}>O\right)(Hg \cdot OH)$. — Zu seiner Darst. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1904; C. **98**. II. 490) erhält man 100 g gelbes HgO mit 20 g KOH in 200 g 94%ig. *Äthylalkohol* 36 Stdn. in beginnendem Sieden; der graugelbe Rückstand wird mit W. und verd. Alkali gewaschen und durch h. 20%ige Salpetersäure von metallischem Hg und Trimerkuriessigsäure befreit. Es hinterbleibt in fast theoretischer Ausbeute alsdann das Nitrat $(NO_3 \cdot Hg)(Hg_2O)C \cdot C(Hg_2O)(Hg \cdot NO_3)$. Die B. des Äthanmercarbids verläuft in folgenden Phasen:

1. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + HgO = CH_3 \cdot COH + H_2O + Hg$;
2. $CH_3 \cdot CHO + 3HgO = (HO \cdot Hg)(Hg_2O)C \cdot CHO + H_2O$;

3. $(HO \cdot Hg)(Hg_2O)C \cdot COH + HgO = (HO \cdot Hg)(Hg_2O)C \cdot COOH + Hg$;

4. $2(HO \cdot Hg)(Hg_2O)C \cdot COOH =$
$(HO \cdot Hg)(Hg_2O)C \cdot C(Hg_2O)(Hg \cdot OH) + HO_2C \cdot CO_2H$.

Die nach Gleichung 4. zu erwartende *Oxalsäure* liefs sich in der That isolieren; hierdurch ist zugleich der Nachweis erbracht, dafs das Mercarbid ein Äthan- u. kein Methanderivat ist; die letztere Annahme des Vf.'s (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2217; C. **98**. II. 812) ist somit als irrtümlich erkannt. — Die Verb. $C_2Hg_6O_4H_2$ entsteht ferner als Endprod. der längeren Einwirkung von gelbem HgO und sd. wss. Alkali auf *Acetaldehyd*, *Propylalkohol*, *Allylalkohol*, *Amylalkohol*, *Cellulose*, *Stärke* und *Rohrzucker*, dagegen nicht aus Methylalkohol, Formaldehyd, Glycerin und anderen Körpern, die mit elektronegativen Substituenten verbundene C-Atome enthalten. Die B. aus Cellulose, Stärke und Rohrzucker, die nur in geringen Beträgen erfolgt, ist auf eine intermediäre Entstehung von *Saccharinsäure*, welche den verlangten Komplex $CH_3 \cdot C$: enthält, unter dem Einflufs des Alkalis auf die Kohlehydrate zurückzuführen. — Dafs die in den obigen Gleichungen 2. und 3. formulierten *Trimerkuriderivate des Acetaldehyds und der Essigsäure* in dem Reaktionsprod. enhalten sind u. bei weiterer Einw. von HgO und Alkali das Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$ liefern, wurde durch besondere Verss. festgestellt; im übrigen soll über diese Körper, die auch schon in den früheren Publikationen des Vf.'s erwähnt sind, erst später ausführlicher berichtet werden; hervorgehoben sei nur, dafs die alkaliunl. Form der Trimerkuriessigsäure durch mehrstündiges Erwärmen mit Na-Äthylatlsg. in die alkalil. S. übergeht, unter gleichzeitiger B. von Oxalsäure u. Äthanmercarbid. Auch bei der Einw. von $KMnO_4$ auf die alkal. Lsg. der S., ferner beim Verschmelzen der letzteren mit wss. Alkali bei 110° wird die Verb. $C_2Hg_6O_4H_2$ gewonnen. — Das Äthanmercarbid ist eine ausgesprochene Base, welche gegen Oxydationsmittel ($KMnO_4$, CrO_3, NaClO, NaBrO), selbst gegen Königswasser (bei kurzer Einw.) beständig ist und auch von reduzierenden Agenzien, wie SO_2, Hydroxylamin u. Hydrazin, kaum angegriffen wird. Diese Widerstandsfähigkeit, welche dieses Mercarbid von allen anderen organischen Hg-Verbb. unterscheidet, ist vielleicht auf eine schützende Wirkung der sechs Hg-Atome auf die von ihnen umgebenen beiden C-Atome zu erklären. — Erhitzt man das Äthanmercarbid auf 200°, so färbt es sich orangerot; unter Wasserabspaltung scheint ein *Anhydrid*, $C_2Hg_6O_3$, zu entstehen, das alsbald heftig explodiert; die Rk., die sich in sd. Anilin noch unter Explosion vollzieht, verläuft im Toluolbade ruhig und ist hier von einer langsamen, aber schliefslich vollständigen Verdampfung des Prod. begleitet. — Das von Sakurai (J. Chem. Soc. London **39**. 488) aus Jodoform u. Hg in A. bereitete *Quecksilberjodoform*, $CH(HgJ)_3$, bildet sich auch bei längerem Stehen einer äther. CHJ_3-Lsg. mit Hg-Oxydul; durch wss. Jod wird es leicht in CHJ_3 und HgJ_2 zers. — Die analoge *Äthanverbindung* $(J \cdot Hg)_3C \cdot C(Hg \cdot J)_3$, entstand, als das Mercarbid mit Jodäthyl in Ä. 60 Stdn. auf 90° erhitzt wurde. Die intensiv rotgelbe, krystallinische, unl. Substanz enthält nur 1,2% C, ist mithin die C-ärmste organ. Verb., welche bisher dargestellt wurde. — Das Mercarbid reagiert leicht schon bei Zimmertemperatur mit Chlor-, Brom- und Jodkalium unter B. von Ätzkali und basischen Salzen, z. B. des *Chlorides*, $C_2Hg_6O_2Cl_2$; letzteres erhält man auch, indem man das Hydroxyd $C_2Hg_6O_4H_2$ durch längeres Erhitzen mit konz. Salzsäure zunächst in das Chlorid $C_2Hg_6Cl_6$ überführt u. dieses dann mit 10%ig. Salzsäure behandelt. — Mit Überchlorsäure giebt das Mercarbid ein weifses *Perchlorat*, $C_2Hg_6O_2(ClO_4)_2$, das beim Erhitzen oder starken Reiben mit grünem Licht verpufft. — Mit $NaHSO_3$-Lsg. entsteht eine hellgelbe, am Licht grau werdende Substanz, wahrscheinlich das Na-Salz einer aus dem Mercarbid u. SO_2 hervorgegangenen S. — Während das basische Mercarbid sich mit NH_3 nicht vereinigt, addieren seine Salze dieses Gas zu beständigen Verbb., z. B. $C_2Hg_6O_2(NH_3)_2(NO_3)_2$ u. $C_2Hg_6(NH_3)_2Cl_2$. — Hydrazinhydrat reduziert

das Mercarbid nur langsam; die entwickelte *Äthan*menge entsprach sehr annähernd einer Zers. der Substanz im Sinne der Gleichung:

$$C_2Hg_6O_4H_2 + 3N_2H_4 = 3N_2 + C_2H_6 + 4H_2O + 6Hg.$$

H_2S wirkt auf das Mercarbid unter B. eines weifsen *Sulfides* ein, spaltet jedoch unter keinen Bedingungen HgS ab.

Mit **E. Eichwald**, *Abbau des Mercarbids zu dem Cyanid* $C_2Hg_4(CN)_2$ *u. dem Chlorid* $C_2Hg_2Cl_2H_2$. Während die meisten Kohlenstoffquecksilberverbb. durch KCN unter Abspaltung von Hg-Cyanid zers. werden, bildet das Mercarbidnitrat zunächst ein ziemlich beständiges *Cyanid*, aus welchem erst nach längerem Kochen mit KCN-Lsg. Hg abgespalten wird unter B. eines intensiv gelben, beim Erhitzen verpuffenden *Cyanides*, $C_2Hg_4(CN)_2$ = (NC·Hg)(Hg)C·C(Hg)(Hg·CN). Diese Substanz (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1908) vereinigt sich nicht mit NH_3, reagiert aber leicht mit H_2S unter B. des *Hydrosulfides*, $C_2Hg_4S_2H_2$ = (HS·Hg)(Hg)C·C(Hg)(Hg·SH), eines weifsen, in W., A. und Ä. unl. Nd. — Von h. Salzsäure wird das Cyanid zunächst in ein weifses *Chlorid*, $C_2Hg_4Cl_4H_2$ = $(Cl·Hg)_2HC·CH(Hg·Cl)_2$, übergeführt, welches bei weiterer Einw. der konz. S. in ein *Chlorid*, $C_2H_4Hg_2Cl_2$ = $(Cl·Hg)H_2C·CH_2·(Hg·Cl)$, übergeht. Letzteres krystallisiert gut aus Ä.; aus dem Dampfdestillat scheidet es sich in Gestalt sechseckiger Blätter von intensivem, entfernt an Blausäure erinnerndem Geruch ab, die bei 173° schm., in W., A., Ä. l. sind, sich schnell verflüchtigen u. giftig wirken. Das Chlorid ist gegen Hydrazin äufserst beständig; mit KJ setzt es sich zu dem *Jodid* $C_2H_4Hg_2J_2$ um, quadratische Platten aus A. oder Ä.; l. in NaOH und Ammoniak, beständig gegen verdd. SS. — H_2S fällt aus der salzsauren Lsg. ein weifses *Sulfid*, das aus A. krystallisiert und von k. 20%iger Salpetersäure nicht gel. wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1328—39. 14/5. [28/4.] Chem. Lab. d. Akad. der Wiss. München.) STELZNER.

A. Haller, *Darstellung der β-Alkyl-α-cyancrotonsäureester*, $CH_3·COR : C(CN)(CO_2C_2H_5)$, *welche mit den Acetoalkylcyanessigestern*, $CH_3·CO·C(CN)(R)(CO_2C_2H_5)$, *isomer sind*. Da die Gruppe —CO·CH(CN)— der Methinsäuren (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1193; C. **95**. II. 83) mit dem im Cyancampher enthaltenen Atomkomplex identisch ist, der Cyancampher aber Enolverbb. bildet (C. r. d. l'Acad. des sciences **115**. 97; C. **92**. II. 415), so hat Vf. untersucht, wie die Acetocyanessigester sich gegen Alkyljodide verhalten. Das trockene Ag-Salz des Acetylcyanessigesters wurde mit Äthyljodid am Rückflufskühler gekocht, der Überschufs des C_2H_5J verjagt und der Rückstand mit Ä. extrahiert. Hierbei wurden weifse Nadeln von der Zus. $C_8H_{11}O_3N$, F. 76°, l. in A., Bzl., ll. in Chlf., unl. in W. und wss. KOH erhalten. Die Unlöslichkeit in KOH zeigt, dafs die saure Rk. verschwunden ist. Bei Einw. von alkoh. KOH giebt die Verb. Acetylcyanessigsäure, F. 28°, bei Einw. von HCl entsteht C_2H_5Cl u. Acetylcyanessigester. Die Verb. $C_8H_{11}O_3N$ ist also der *β-Äthoxy-α-cyancrotonsäureester*, $CH_3·COC_2H_5 : C(CN)(CO_2C_2H_5)$. Beim Schütteln des Esters mit NH_3 entstehen prismatische Krystalle vom F. 188°, welche mit dem *β-Amido-α-cyancrotonsäureester* von HELD (Inaug.-Dissertation. Paris 1888. Seite 9 und 13) identisch sind.

Durch Anwendung von Methyl-, Propyl- u. Isobutyljodid und Benzylchlorid an Stelle des C_2H_5J wurden folgende homologe Ester dargestellt: *β-Methoxy-α-cyancrotonsäuremethylester*, $CH_3·COCH_3 : C(CN)(CO_2C_2H_5)$, feine Nadeln, F. 134°, unl. in W. — *β-Propyloxy-α-cyancrotonsäureäthylester*, $CH_3·COC_3H_7 : C(CN)(CO_2C_2H_5)$, Nadeln, F. 85—86°. — *β-Isobutyloxy-α-cyancrotonsäureäthylester*, $CH_3·COC_4H_9 : C(CN)(CO_2C_2H_5)$, F. 94°. — *β-Benzyloxy-α-cyancrotonsäureäthylester*, $CH_3·COC_7H_7 : C(CN)(CO_2C_2H_5)$, F. 113°.

Bei der Einw. von Halogenalkylen auf das Silbersalz der Acetylcyanessigsäure

entstehen also Enolester, welche Thatsache mit den beim Cyancampher beobachteten Rkk. und mit den Betrachtungen von CLAISEN über die Tautomerie gewisser Moleküle in Übereinstimmung ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1221—25. [7/5.*].) HESSE.

Rudolf Fittig, *Bildung von Oxalessigsäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung.* Die Itakonsäuren (Vf., LIEBIG's Ann. **304**. 103; **305**. 41. 52; C. **99**. I. 665. 732) werden bei der Oxydation zum Teil in normaler Weise in zweibasische Oxylaktonsäuren übergeführt, zum Teil im Sinne der Gleichung:

$$HOOC(R\cdot CH:)C\cdot CH_2\cdot COOH + O_2 = R\cdot CHO + HOOC\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOH$$

in Aldehyde und *Oxalessigsäure* gespalten. Bei den früheren Verss. war die Isolierung letztgenannter S. nicht gelungen. Nachdem derselbe jedoch von FENTON u. JONES (J. Chem. Soc. London **77**. 77; C. **1900**. I. 327) bei der Oxydation der Äpfelsäure mit H_2O_2 in Ggw. von Eisenoxydulsalzen erhalten u. als unerwartet beständig erkannt worden war, wurden die Oxydationsbedingungen der Itakonsäuren durch **Schwärtzlin** so weit abgeändert, dafs es jetzt gelungen ist, bei der Einw. von $KMnO_4$ auf *Dimethylitakonsäure (Terakonsäure)*, $HOOC[(CH_3)_2C:]C\cdot CH_2\cdot COOH$, in k., schwach alkal. Lsg. die Oxalessigsäure, neben Aceton, zu fassen. Filtriert man die Rk.-Fl. rasch vom Braunstein ab und säuert mit verd. Schwefelsäure an, so nimmt Ä. nur Terakonsäure auf; die in der Fl. in der Ä.-unl. Form des Hydrats, $HOOC\cdot C(OH)_2\cdot CH_2\cdot COOH$, verbliebene Oxalessigsäure liefs sich erst in reichlicher Menge u. mit den verlangten Eigenschaften ausäthern, als die Fl. mit $^1/_{10}$ ihres Vol. konz. Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung vermischt worden war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1295—96. 14/5. [30/4.] Strafsburg i. E.) STELZNER.

Oechsner de Coninck, *Über die Beständigkeit von Saccharoselösungen.* Vf. hat früher (S. 340) gezeigt, dafs bei längerem Einleiten von Luft in eine wss.-alkoh. Lsg. von Benzophenon dieses partiell in eine allotrope Modifikation verwandelt wird. Analoge Verss. wurden mit sterilisierter Saccharoselsg. angestellt, indem von Keimen befreite Luft langsam bei ca. 16° C. eingeleitet wurde. Die Saccharoselsg. zeigte sich bei diesen Oxydationsverss. beständig. Sobald aber Hefepilze in die Lsg. gelangten, fand Inversion und Gärung unter B. von CO_2 und A. statt. Aldehyd, Glykol, Glycerin, Bernsteinsäure und Oxalsäure konnten nicht nachgewiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1261—63. [7/5.*] Montpellier. Fakultät d. Wiss.) HESSE.

E. Prior u. D. Wiegmann (Referent E. Prior), *Darstellung und Eigenschaften des Diastaseachroodextrins III.* Die frühere Publikation von PRIOR (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **2**. 271; C. **96**. II. 86) in Zusammenhang mit der inzwischen erschienenen Arbeit von A. LING u. BAKER (Proceedings Chem. Soc. **173**. 3; C. **97**. I. 461), in der die Existenz des Achroodextrins III bestätigt und ein weiteres Maltodextrin (Achroodextrin IV) beschrieben ist, veranlafsten die Vff. zu einer Durchmusterung, des früheren Materials und einer Prüfung, ob sich in dem zur Isolierung des Achroodextrins III dargestellten diastatischen Reaktionsprod. auch das von den Genannten erhaltene Achroodextrin IV. auffinden lasse.

Für die Darstellung des Achroodextrins III diente als Ausgangsmaterial das durch Einw. von Luftmalz auf Prima Kartoffelstärke nach LINTNER und DÜLL bei 70° erhaltene Reaktionsgemisch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2542; C. **94**. I. 2.). Die Verzuckerung der Stärke wurde bis zur schwachen Erythrodextrinrk. fortgesetzt: die zuvor gekochten und dann klar filtrierten abgekühlten Maischen vergoren mit Reinhefe Saaz bei 35°, um von vornherein gröfsere Mengen Maltose zu beseitigen. Die vergorenen Fll. wurden nach dem Filtrieren eingeengt und nach dem Vorgange von OST (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1501; C. **95**. II. 593) mit verschieden konz.

Gemischen von A. und W. ausgekocht. Es folgte die gesonderte Verarbeitung der erhaltenen Lsgg. und der Rückstände.

Das gewonnene Achroodextrin III stellte ein amorphes, weifses Pulver mit einem Stich ins Gelbliche und schwach süfslichem Geschmacke vor, in W. u. verd. A. ll., in hochproz. A. schwieriger l., in 90%ig. A. fast unl., die wss. Lsgg. bräunten sich beim Konzentrieren auf dem Wasserbade mehr oder weniger stark. Mit Phenylhydrazinacetat bildete die Verb. keine Spur eines kryst. Osazons, wogegen aus Gemengen derselben u. Maltose unreines Maltosazon vom F. u. mkr. Aussehen des sog. Isomaltosazons erhalten wurde. Das spez. Drehungsvermögen ist 171,1, das Reduktionsvermögen 42,5 (Maltose = 100), das Mol.-Gew. (Gefrierpunktsverf. im BECKMANN'schen App.) im Mittel 642, wonach dem Achroodextrin die Formel $2(C_{12}H_{20}O_{10})$ zukäme, die dem Mol.-Gew. 648 entspricht. Vff. entscheiden sich aber aus theoret. Gründen für die Formel $2(C_{12}H_{20}O_{10}) + H_2O$ (Mol.-Gew. 666). In Hefewasserlsg. vergärt das Achroodextrin III völlig durch Hefe Logos, weniger leicht u. vollständig durch Saaz u. Frohberg, gar nicht durch Saccharomyc. apiculatus. Um zu erfahren, ob der Körper vor der Vergärung durch Hefeenzyme in Glucose umgewandelt wird, wurden Verss. mit gewöhnlicher Betriebshefe aus einer Brauerei und mit Hefen Frohberg u. Logos ausgeführt. In keinem Falle war ein kryst. Osazon zu erhalten. Die geprüften Hefen enthalten also kein Enzym, welches das Achroodextrin III zu Zucker zu hydrolysieren vermag; das letztere ist somit direkt vergärbar. Ob es vor der Vergärung in das niedere Achroodextrin IV gespalten wird, darüber sind noch weitere Untersuchungen nötig. Dieses Resultat steht im Widerspruch mit früheren Angaben des Referenten, wonach das Achroodextrin III durch die Enzyme der Hefe zunächst in Maltose verwandelt werden sollte. Der in dieser Richtung angestellte vorläufige Vers. ergab bei der Nachprüfung, dafs die hierzu verwendete Betriebshefe noch geringe Mengen Maltose enthalten hatte.

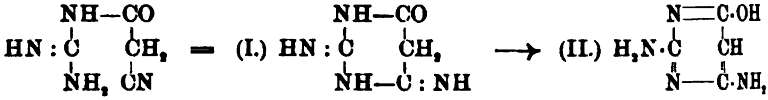
Behandelt man Achroodextrin III mit Diastase in wss. Lsg., so wird wahrscheinlich zunächst Achroodextrin IV und aus diesem durch Umlagerung Maltose gebildet. Das Achroodextrin IV. bildet in Mischung mit Maltose zwar ebenfalls unreines Maltosazon, im Gegensatz aber zu Achroodextrin III u. den höheren Achroodextrinen kein sog. Isomaltosazon. Die Überführung des Achroodextrins in Glucose gelingt nur mit Salzsäure nach SACHSSE. — Weitere Verss. thaten die Unzerlegbarkeit des Präparates dar, namentlich diejenigen mit Hefe Saaz, Frohberg, Logos und Sacch. apiculatus. Die ersten beiden vergoren die Substanz nur teilweise, Logos vergor sie vollständig, und der Apiculatus vermehrte sich in der Fl. etwas, ohne Gärung zu bewirken. Die Bestimmung des spez. Drehungsvermögens u. Reduktionsvermögens des Achroodextrins III — Hefewasserlsg. vor und nach teilweiser Vergärung durch Saaz und Frohberg ergab gleiche Werte, wodurch die Einheitlichkeit der Substanz eine weitere Bestätigung fand.

Beim Studium der niederen Dextrine läfst sich mit Hefe Saaz viel Maltose und wahrscheinlich teilweise auch das Achroodextrin IV beseitigen, während man mittels Hefe Logos Maltose, sowie auch Achroodextrin III und IV wegschaffen kann.

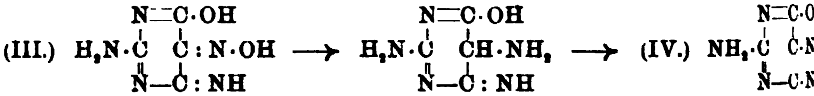
Das von den Vff. rein dargestellte Erythrodextrin u. Achroodextrin II besafsen mit den von LINTNER bestimmten spez. Drehungs- und Reduktionsvermögen gut übereinstimmende Werte. Das *Achroodextrin II* war in Hefewasserlsg. von Hefe Saaz nach 27 Tagen zu 3,01%, durch Frohberg nach 66 Tagen zu 13,9% u. durch Logos nach 18 Tagen zu 75,4% vergoren. Die Hefen verhalten sich gegen dieses Achroodextrin somit wie gegen das Achroodextrin III mit dem Unterschied, dafs von dieser noch schwieriger, als das Achroodextrin III diosmierenden Substanz auch entsprechend weniger vergoren wurde. Es ist durch die Prüfung der beiden Achroodextrine auf Vergärbarkeit nachgewiesen, dafs es thatsächlich schwer und unvollständig vergärbare Körper giebt, Körper, welche so schwer diosmieren, dafs ihre in die Zelle ein-

tretenden Mengen zu gering sind, um nachhaltige Gärung zu bewirken, oder die Zellmembran in ihrer Beschaffenheit derartig verändern, dafs die Zelle unfähig wird, weitere Mengen davon aufzunehmen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 464—69. 8/5. Vom Staate subvent. Vers.-Stat. f. Bierbr. Nürnberg.) PROSKAUER.

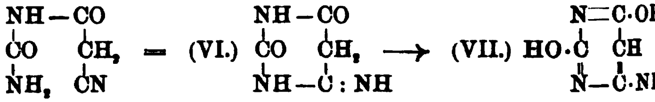
Wilhelm Traube, *Über eine neue Synthese des Guanins und Xanthins.* Der *Cyanessigester*, $CN \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, kondensiert sich mit *Guanidin*, $NH:C(NH_2)_2$, in A. leicht zum Cyanacetylguanidin, $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$; dieses lagert sich, besonders schnell in Ggw. von Alkalien, in Iminomalonylguanidin, bezw. 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin um:



Dieses Prod., das in ähnlicher Rk. entsteht wie die Aminochinoline aus den isomeren o-Aminozimmtsäurenitrilen (PSCHORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1289; C. 98. II. 213), giebt mit salpetriger S. die Isonitrosoverb. III.; letztere wird von Schwefelammonium fast quantitativ zum 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin (IV.) reduziert.

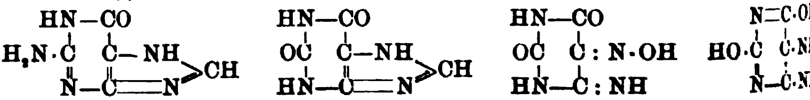


Diese sich leicht oxydierende Base giebt durch Kochen mit Ameisensäure, wie andere o-Diamine, die zugehörige Methenylverbindung, das Guanin (V.). Aus dem Guanin liefs sich dann mittels N_2O_3 nach STRECKER-FISCHER leicht das Xanthin (VI.) bereiten. Da alle diese Reaktionen äufserst glatt verlaufen, ist somit ein bequemer Weg zur Darstellung des Guanins und Xanthins gegeben. — Eine direkte Synthese des Xanthins aus der Cyanessigsäure wurde wie folgt versucht: Aus Harnstoff und Cyanessigsäure ist mittels $POCl_3$ der Cyanacetylharnstoff, $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, erhältlich; dieser ist durch Alkali zur Iminobarbitursäure (VI.) bezw. dem 4-Amino-2,6-dioxypyrimidin (VII.) isomerisierbar:



Die Isonitrosoverb. (VIII.) des letzteren lieferte durch Reduktion das 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin (IX.), welches bei der Einw. von Ameisensäure eine Monoformylverb. ergab, die bisher nicht in Xanthin überzuführen war.

V. VI. VIII. IX.



Fügt man zu einer alkoh. Guanidinlsg., die aus dem Chlorhydrat oder Rhodanid durch Na-Äthylat zu bereiten ist, Cyanessigester, so erwärmt sich die Fl. ziemlich stark. In Lsg. bleibt 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin, während Cyanacetylguanidin, $C_4H_6ON_4$, ausfällt und aus W. umkrystallisiert werden kann. Seine salzsaure Lsg. giebt mit $NaNO_2$ eine intensiv gelbe oder gelbgrüne *Nitrosoverb.*, $C_4H_5O_2N_5$. —

Behufs Isomerisation zum *2,4-Diamino-6-oxypyrimidin* (II.) trägt man das Cyanacetylguanidin in stark verd. h. NaOH ein, erhitzt rasch zum Sieden und säuert mit Schwefelsäure an; hierbei fällt das in W. wl. Sulfat $(C_4H_6ON_4)_2H_2SO_4 + H_2O$ (Krystalle aus W., deren Krystallwasser bei 100° noch nicht entweicht) aus. Die freie Base, die sich aus W. ebenfalls mit 1 Mol. H_2O abscheidet, wird nahezu quantitativ in die *Isonitrosoverb.* III. umgewandelt, wenn man zur Lsg. ihres Sulfats überschüssiges $NaNO_2$ fügt. Der ausfallende rosenrote Nd. besteht aus mkr. Nädelchen, die in W. kl., in organischen Solvenzien, sowie in k. SS. und Alkalien unl. sind. — Zur Reduktion l. man in der 15—20-fachen Menge h. W. und giebt nach dem Erkalten etwa die 3-fache Menge der Isonitrosoverb. an käuflicher Ammoniumsulfidlsg. hinzu. Bei vorsichtigem Anwärmen tritt lebhafte Rk. ein; aus dem Filtrat vom Schwefel scheidet sich dann das *2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin* (IX.) gröfstenteils, und zwar als schweres Krystallpulver ab; der Rest wird als Sulfat gefällt. Die freie Base fällt aus W. + einigen Tropfen Schwefelammonium in fast farblosen Krystallen nieder, die jedoch nie völlig rein sind, da der Luftsauerstoff leicht oxydiert und sd. W. etwas NH_3 abspaltet. Die ammoniakal. Lsg. färbt sich an der Luft bald tief violettrot. — Sulfat, $C_4H_7ON_5 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Wl. Nadeln, die bei 130° wasserfrei werden. — Zur Umwandlung in *Guanin* (V.) kocht man die Base, bezw. das Sulfat unter Zusatz der äquivalenten Menge Na-Formiat 4—5 Stdn. mit der 8—10-fachen Menge 90%iger Ameisensäure. — Die synthetische Base zeigte alle Eigenschaften der natürlichen; auch das aus ihr nach dem Strecker-Fischer'schen Verf. (Liebig's Ann. **215**. 309) gewonnene *Xanthin* (VI.) wies keine Unterschiede gegen das auf anderen Wegen erhaltene auf; es wurde überdies durch die von Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2563; C. **98**. II. 1172) angegebene Reaktionsfolge: Bromxanthin ⟶ Bromcaffeïn ⟶ Äthoxycaffeïn und Caffeïn mit Sicherheit identifiziert. — Der *Cyanacetylharnstoff*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, wird bequemer als nach Mulder (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 466) direkt aus Cyanessigsäure und Harnstoff mittels $POCl_3$ hergestellt; Krystalle aus W.; F. 209°. — Durch gelindes Erwärmen mit 33%iger NaOH ist er leicht zum *2,6-Dioxy-4-aminopyrimidin* (VII.) isomerisierbar; durchsichtige Krystalle aus W., die beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schm. — Fügt man zu der mit $NaNO_2$ versetzten Lsg. der Verb. in stark verd. NaOH unter Kühlung verd. Schwefelsäure, so färbt sich die Fl. rot und scheidet einen violetten Nd. ab; sobald N_2O_3 zu entweichen beginnt, übersättigt man mit Ammoniak; aus der Lsg. fällt alsdann das Na-Salz der *Isonitrosoverb.* (VIII.) als rosenroter Nd. aus. — Das durch Reduktion mit Schwefelammonium gewonnene *4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin* (IX.) oxydiert sich leicht an der Luft und reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. bei gelindem Erwärmen unter Spiegelbildung. — Sulfat, $(C_4H_6O_2N_4)_2H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle aus viel h. W. — Liefert beim Kochen mit 90%iger Ameisensäure + Na-Formiat die *Formylverb.* $C_5H_6O_3N_4 + {}^1/_2 H_2O$; die Substanz wird bei 150° wasserfrei, wird von h. Mineralsäuren verseift, liefert ein gut krystallisierendes Na-Salz und entsteht auch, wenn man freies Diaminodioxypyrimidin mit wasserfreier Ameisensäure kocht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1371—83. 14/5. [9/4.*] Chem. Abteil. d. pharmakolog. Instituts. Berlin.) Stelzner.

Arthur Lapworth, *Bemerkung über die Funktion der charakteristischen m-orientierenden Gruppen.* Vf. macht auf folgende Beobachtungen aufmerksam: Die Gruppen COR, CN, NO_2, SO_2R bewirken bekanntermafsen folgende Thatsachen, und zwar in direkter Verb. mit 1. einem Benzolkern machen sie das Wasserstoffatom in m-Stellung direkt ersetzbar durch alle charakteristischen substituierenden Agenzien; 2. einer ≡CH-Gruppe machen sie das Wasserstoffatom direkt ersetzbar, und die Verbb. existieren in den tautomeren Formen ≡CH—X:Y u. ≡C=X·YH; 3. einer —CH_2-Gruppe machen sie die Verbb. gewöhnlich fähig zur Kondensation mit Alde-

hyden oder zur CLAISEN'schen Rk. mit Estern der Oxal-, Ameisen- u. salpetrigen S. bei Ggw. von Natriumäthylat, d. h. unter Bedingungen, welche den „Iso"-Formen der fraglichen Verbb. günstig sind.

Die CLAISEN'sche Rk. ist nicht auf Nitrobenzol anwendbar, weil in diesen keine CH_3 Gruppe vorhanden ist, sie sollte dies aber nach obigen Ansichten sein, wenn die obengenannten Gruppen an einem Benzolkern in o- oder p-Stellung zu einer CH_3-Gruppe stehen. Wie REISSERT gefunden hat, reagiert die Methylgruppe des o- und p-Nitrotoluols mit Oxalsäureester in Ggw. von A. und Natrium, nicht aber mit Salpetrigsäureester. Vf. findet jedoch, dafs die Rk. eintritt, wenn alkoholfreies Natriumäthylat und Amylnitrit angewandt wird, und dafs unter diesen Bedingungen o-Nitrotoluol leicht o-Nitrobenzaldoxim liefert, welches bei der Hydrolyse und Behandlung mit Kali und Aceton Indigo giebt. p-Nitrotoluol reagiert auch, aber weniger leicht mit Amylnitrit unter B. von p-Nitrobenzaldoxim. Wird bei diesen Rkk. Amylformiat angewandt, so scheint ebenfalls Kondensation einzutreten, aber die Prodd. sind schwieriger zu isolieren. Die Thatsache, dafs m-Nitrotoluol nicht wie die o- und p-Verbb. in dieser Weise reagiert, ist in Übereinstimmung mit den Ansichten des Vf.'s Es soll noch gezeigt werden, dafs auch die anderen m-orientierenden Gruppen sich ebenso verhalten, wie die Nitrogruppe. Hierbei erwähnt Vf. noch, dafs die Ansichten THIELE's (LIEBIG's Ann. **306**. 87; C. **99**. II. 38) über die Natur der ungesättigten Verbb. im Fall der Substitution bei der Benzolreihe zu dem schon vom Vf. ausgesprochenen Schlufs (J. Chem. Soc. London **73**. 446; C. **99**. I. 303) führten, dafs einer Substitution in der m-Stellung zu einer der obengenannten Gruppen wahrscheinlich die B. einer tautomeren Verb. vorangeht, die analog den „Iso"-Formen der Nitro-, Cyan- und Ketoparaffine ist. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 108—9. 9./3.)

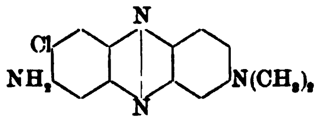
POSNER.

Paul Cohn und **Armin Fischer**, *Über Chlor-m-phenylendiamin.* Das von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin als Entwickler unter dem Namen „Nerogen D" in den Handel gebrachte, angeblich symm. Chlor-m-phenylendiamin, F. 103° (Chem.-Ztg. **23**. 1085) ist identisch mit dem 4-Chlor-m-phenylendiamin, das, da darüber nur dürftige Angaben von BEILSTEIN und KURBATOW (LIEBIG's Ann. **197**. 76) vorliegen, von den Vff. genauer untersucht worden ist. Den Vff. ist es bisher nicht gelungen, nach den Angaben der genannten Fabrik das symm. Chlorphenylendiamin darzustellen; die darauf abzielenden Versuche werden von ihnen fortgesetzt.

4-Chlor-m-phenylendiamin, $C_6H_3Cl(NH_2)_2$. B. durch vorsichtige Reduktion von 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol mittels salzs. $SnCl_2$. Farblose, allmählich sich rötlich färbende, rhombische (LANG) Platten oder Nadeln (aus Chlf.), F. 91° (BEILSTEIN und KURBATOW 86°); die h. wss. Lsg. reduziert $AgNO_3$-Lsg. und färbt sich, angesäuert, durch $FeCl_3$ resp. $K_2Cr_2O_7$ infolge von Oxydation orange-, kirsch- und schliefslich dunkelrot. — Chlorhydrat, $C_6H_3Cl(NH_2)_2 \cdot HCl$. Weifse, feine Nädelchen, zers. sich gegen 205°, ll. in W. — Platindoppelsalz, $[C_6H_3Cl(NH_2)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$, glänzende gelbe Krystalle. — Sulfat, $C_6H_3Cl(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Farblose oder schwach rötliche Nadeln (aus h. W.), zers. sich gegen 155°. — Oxalat, $C_6H_3Cl(NH_2)_2 \cdot C_2H_2O_4$, weifse, seideglänzende Nadeln (aus h. A.), zers. sich gegen 185°. — Tartrat, $C_6H_3Cl(NH_2)_2 \cdot C_4H_6O_6$, weifse, sich allmählich rötlich färbende Nadeln (aus h. A.).

Monoacetyl-4-chlor-m-phenylendiamin, $C_6H_3Cl(NH_2)NH \cdot COCH_3$. Nach HINSBERG's Methode mittels NaOH und Acetanhydrid dargestellt; weifse Nadeln (aus h. W.), F. 170°, wl. in k. W., ll. in h. W. und A., wl. in Bzl., Ä., Chlf. — *Dibenzoyl-4-chlor-m-phenylendiamin*, $C_6H_3Cl(NH \cdot COC_6H_5)_2$. B. nach SCHOTTEN-BAUMANN; weifse Nadeln (aus Bzl.), F. 178°, ll. in Bzl., A., Chlf., wl. in Ä., unl. in W. — *as. m-Xylolazo-4-chlor-m-phenylendiamin*, $C_6H_3(CH_3)_2N : N \cdot C_6H_2Cl(NH_2)_2$. B. Eine mit Na-Acetat versetzte Lsg. von Chlorphenylendiamin in verd. HCl wird mit diazo-

tiertem as. m-Xylidin kombiniert. Rotgelbe Nadeln (aus A.), F. 150°. — *p-Toluolazo-4-chlor-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(CH_3)N : N \cdot C_6H_2Cl(NH_2)_2$. Orangerote Blättchen (aus A.), F. 172°. — *Benzolazo-4-chlor-m-phenylendiamin*, $C_6H_5N : N \cdot C_6H_2Cl(NH_2)_2$. Orangerote Blättchen (aus A.), F. 151°. — Mit den Nitrosoverbb. tertiärer aromatischer Amine reagiert 4-Chlor-m-phenylendiamin unter B. von Chinonimidfarbstoffen; so entsteht durch Nitrosodimethylanilin *Dimethyldiaminochlorphenazin* (Formel nebenstehend), resp. dessen Salze.



1,2,4-Trichlorbenzol, $C_6H_3Cl_3$. B. aus 4-Chlor-m-phenylendiamin durch Diazotieren u. Behandeln mit Kupferchlorür. Schwach gelbliches, pyridinähnlich riechendes Öl, F. 16—18°, Kp. 207—208° (korr. 213°); liefert beim Nitrieren 1-Nitro-2,4,5-trichlorbenzol. (Monatshefte f. Chemie **21**. 267—79. 8/5. [8/2.*] Wien. Lab. des Prof. LIPPMANN.) HELLE.

F. D. Chattaway und **K. J. P. Orton**, *Die substituierten Stickstoffchloride und Stickstoffbromide, die sich vom o- und p-Acettoluid ableiten.* Sowohl o- als auch p-Acettoluid geben bei der Behandlung mit unterchloriger oder unterbromiger S. Stickstoffchloride und -bromide, welche leicht Umlagerung in die isomeren substituierten Toluide erleiden. Diese ihrerseits bilden Stickstoffchloride u. -bromide, welche in die disubstituierten Toluide übergehen, in denen der Amidowasserstoff wiederum durch Chlor oder Brom ersetzbar ist. Wie bei den substituierten Aniliden, wenn die o- und p-Stellungen zur Acetamidogruppe besetzt sind, erleiden diese Verbb. keine weitere isomere Umlagerung, Hydrolyse oder Zers. Das Halogen nimmt, wie gefunden wurde, genau wie beim Acetanilid oder einem substituierten Acetanilid, immer die p-Stellung ein, wenn dies möglich ist; wenn diese aber besetzt ist, die o-Stellung zu demjenigen Kohlenstoffatom, an das der Stickstoff gebunden ist. Die Vff. haben früher gezeigt, daſs die Substitution durch Chlor oder Brom in Anilinen od. Aniliden kein direkter Prozeſs ist, sondern das Resultat der Umlagerung eines Stickstoffchlorids oder -bromids, indem wahrscheinlich zuerst ein Hypochlorit oder Hypobromit gebildet wird, dadurch daſs der Stickstoff fünfwertig wird. Das Verhalten der Stickstoffchloride u. -bromide, die sich von den Toluiden ableiten, stimmt mit dieser Schluſsfolgerung vollkommen überein. Die Eigenschaften der Stickstoffchloride u. -bromide, die aus den Toluiden erhalten werden, gleichen denen der anderen Glieder dieser Klasse. Die Stickstoffchloride sind farblose, die Stickstoffbromide schwefelgelbe feste Körper, die in vierseitigen Prismen mit Domen krystallisieren. Sie zeigen die allgemeinen Rkk. der Stickstoffchloride und -bromide. Mit A. reagieren sie unter Rückbildung des Toluids u. B. von Äthylhypochlorit oder -hypobromit, obgleich diese Einw. gewöhnlich durch einen groſsen Betrag von isomerer Umlagerung begleitet ist. Sie reagieren mit Ammoniak unter B. von freiem Stickstoff, mit Cyanwasserstoffsäure unter B. von Chlorcyan oder Bromcyan, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff setzen sie das Halogen in Freiheit und aus Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff, immer unter Rückbildung des Toluids. Beim Erwärmen mit verdd. SS. begleitet ein bestimmter Betrag an Hydrolyse die isomere Umlagerung, und bei den Stickstoffbromiden ist diese die Haupteinwirkung.

Folgende Verbb. werden beschrieben: *o-Methylphenylacetylstickstoffchlorid* (o-Acetchloraminotoluol), $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. F. 43°. *Methylchlorphenylacetylstickstoffchlorid* (o-Acetchloramino-5-chlortoluol), $CH_3^{II} \cdot Cl^{IV} \cdot C_6H_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. F. 66°. *Methyldichlorphenylacetylstickstoffchlorid* (o-Acetchloramino-3-5-dichlortoluol), $CH_3^{II} \cdot Cl_2^{IV\ VI} \cdot C_6H_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. F. 78°. *p-Methylphenylacetylstickstoffchlorid* (p-Acetchloraminotoluol), $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. F. 91—92°. *Methylchlorphenylacetylstickstoffchlorid* (p-Acetchloramino-3-chlortoluol), $CH_3^{IV} \cdot Cl^{II} \cdot C_6H_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$.

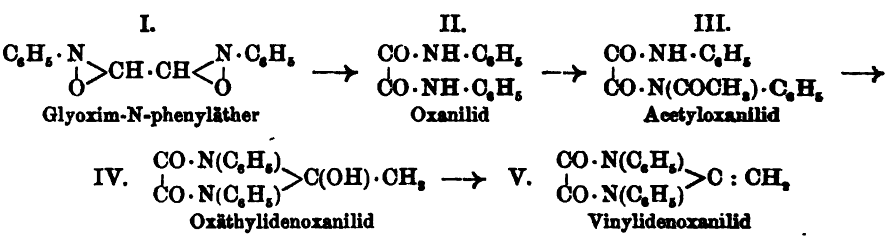
F. 48°. *Methyldichlorphenylacetylstickstoffchlorid* (p-Acetchloramino-3-5-dichlortoluol), $Cl_2^{II\,VI}\cdot CH_3^{IV}\cdot C_6H_2\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. F. 72°. *o-Methylphenylacetylstickstoffbromid* (o-Acetbromaminotoluol), $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. F. 100,5°. *Methylbromphenylacetylstickstoffbromid* (o-Acetbromamino-5-bromtoluol), $CH_3^{II}\cdot Br^{V}: C_6H_3\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. F. 91°. *Methyldibromphenylacetylstickstoffbromid* (o-Acetbromamino-3-5-dibromtoluol), $CH_3^{II}\cdot Br_2^{IV\,VI}\cdot C_6H_2\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. F. 120°. *p-Methylphenylacetylstickstoffbromid* (p-Acetbromaminotoluol), $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. F. 94—95°. *Methylbromphenylacetylstickstoffbromid* (p-Acetbromamino-3-bromtoluol), $Br^{II}\cdot CH_3^{IV}\cdot C_6H_3\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. F. 87°. *Methyldibromphenylacetylstickstoffbromid* (p-Acetbromamino-3-5-dibromtoluol), $Br_2^{II\,VI}\cdot CH_3^{IV}\cdot C_6H_2\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. F. 118°. (Proceedings Chem. Soc. **16.** 9/5. 102—3.)

POSNER.

Alfred Junghahn, *Über die Sulfonsäuren der Acetxylide.* Die Acetanilid-p-sulfosäure ist von NIETZKI und BENCKISER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17.** 707) aus sulfanilsaurem Na und Essigsäureanhydrid, später (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18.** 294) aus Acetanilid und rauchender Schwefelsäure dargestellt worden; die m-Acetanilidsulfosäure hat EGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21.** 2580; C. **88.** 1357) nach ersterem Verf. in Form des Ba-Salzes erhalten. — *Acetyl-1,2,4-xylidin-5-sulfosäure*, $(CH_3)_2\cdot C_6H_2(SO_3H)(NH\cdot COCH_3) + 2H_2O$, aus 40 g Acet-p-xylid und 130 g rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydrid bei 40°; weißgraue Nadeln aus wenig W. von 30 bis 40° + $^1/_2$ Vol. rauchender Salzsäure; wird bei 100° wasserfrei; sll. in W.; ll. in A.; wl. in Eg.; unl. in Ä.; leicht verseifbar. — *Acetyl-1,3,4-xylidin-6-sulfosäure*, $C_{10}H_{13}O_4NS + 2H_2O$, bildet sich bei zweistündigem Stehen einer Lsg. von Acet-*a-m*-xylid in der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure; quadratische Säulen aus konz. wss. Lsg. + Salzsäure; durchsichtige, große Tafeln aus der verdunstenden wss. Lsg. — In analoger Weise wurden *Acet-o-toluidsulfosäure* in Nadeln, *Acet-p-toluidsulfosäure* in Blättern u. *p-Acetanilidsulfosäure* in verfilzten Nadeln gewonnen; auch die Benzoylverbb. der Xylidine lassen sich auf dem gleichen Wege in Sulfosäuren überführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33.** 1364—66. 14/5. [April.] Techn.-chem. Lab. d. kgl. Techn. Hochschule. Charlottenburg.)

STELZNER.

H. v. Pechmann u. Otto Ansel, *Über Oxäthylidenoxanilid.* Die B. des Vinylidenoxanilids aus dem *Glyoxim-N-phenyläther* durchläuft, wie die Vff. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33.** 613 (C. **1900.** I. 763) angegeben haben, folgende Phasen:



Erwärmt man den Glyoxim-N-phenyläther mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat, oder kocht man Oxanilid längere Zeit mit diesen Reagenzien, so erhält man direkt Vinylidenoxanilid; erhitzt man den Glyoximäther mit durch Eg. verd. Acetanhydrid, so geht der Prozeß nur bis zum Oxanilid (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 2878; C. **98.** I. 91); behandelt man den Glyoximäther bei nicht zu hoher Temperatur mit Essigsäureanhydrid allein, so läßt sich die Rk. bei der B. des *Oxyäthylidenoxanilids* (IV.) aufhalten. Glänzende Blättchen aus verd. A., F. 174°; ll. in h. A., Chlf.; schwerer l. in Bzl., Ä.; unl. in W., Soda; die gelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure wird durch $K_2Cr_2O_7$ nicht verändert, ein Beweis, daß kein Acetyloxanilid vorliegt. [Die Tafel-

sche Reaktion der Säureanilide ist an die Gegenwart der Gruppe $\cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ gebunden; wird in dieser das Imidwasserstoffatom substituiert, so versagt die Probe, wie z. B. beim *Diacetanilid*, $C_6H_5 \cdot N(COCH_3)_2$.] — In verdünnten Alkalien l. sich das Oxäthylidenoxanilid; bei längerem Stehen, sowie sofort beim Erwärmen trübt sich die Fl. unter Abscheidung von *Acetanilid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, während *Oxanilsäure*, $HOOC \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, in der Lsg. nachweisbar ist. — Durch SS. wird, wie beim Vinylidenoxanilid, Spaltung in Essigsäure und *Oxanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, bewirkt. — Durch Essigsäureanhydrid + Na-Acetat erfolgt beim Kochen Wasserabspaltung und B. von *Vinylidenoxanilid* (V.). — Konz. äth. Diazomethanlsg. wirkt bei 0—5° methylierend auf die HO-Gruppe; es entsteht das *Methoxyäthylidenoxanilid* (VI.); verfilzte Nadeln aus viel A., F. 223—224°; wl.; unl. in verd. Alkalien; gegen h. Alkalien viel beständiger als IV.; durch A. + konz. Salzsäure entsteht Oxanilid; giebt die TAFEL'sche Rk. nicht. — Erhitzt man 3 g Glyoxim-N-phenyläther mit 12—15 ccm Propionsäureanhydrid bis zu beginnendem Sieden, entfernt dann die Flamme u. mäfsigt die Rk. durch successives Einfliefsenlassen von 8—10 g Propionsäureanhydrid, so entsteht das *Oxypropylidenoxanilid* (VII.); nach 2—3 Minuten

VI. $\begin{matrix} CO \cdot N(C_6H_5) \\ | \\ CO \cdot N(C_6H_5) \end{matrix} > C(OCH_3) \cdot CH_3$ VII. $\begin{matrix} CO \cdot N(C_6H_5) \\ | \\ CO \cdot N(C_6H_5) \end{matrix} > C(OH) \cdot C_2H_5$

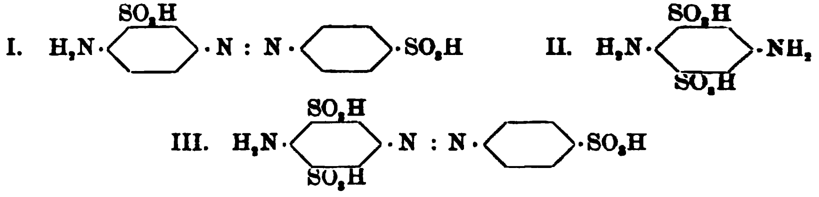
fügt man 30—40 ccm W., sowie 20—25 ccm A. hinzu u. krystallisiert den allmählich ausfallenden Nd. aus Chlf. + Lg. oder verd. A. um. Prismen, F. 160°; ll. in A., Chf., Ä.; unl. in W. Beim Erwärmen der alkal. Lsg. bildet sich *Propionanilid* (F. 105°), neben Oxanilsäure; durch Erwärmen mit A. + rauchender Salzsäure wird Oxanilid erhalten; Kochen mit Propionsäureanhydrid + Na-Propionat ergiebt das *Methylvinylidenoxanilid* vom F. 274—275° (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 620; C. **1900**. I. 763). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1297—1301. 14/5. [28/4.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

Wilhelm Traube u. Ernst v. Wedelstädt, *Zur Kenntnis des Phenylcyanamids.* Die mit Na-Äthylat versetzte alkoh. Lsg. des *Phenylcyanamids*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CN$, reagiert leicht mit organischen Halogenverbb.; so wurde z. B. mittels Jodmethyl das *Methylphenylcyanamid*, $(CH_3)(C_6H_5)N \cdot CN$, vom F. 30° erhalten, das WALLACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1495; C. **99**. II. 306) aus Methylanilin u. Bromcyan, STIEGLITZ und MC KEE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 808; C. **1900**. I. 848) durch Entschwefeln des Methylphenylthioharnstoffs dargestellt haben. — Mit Benzylchlorid entstand das *Phenylbenzylcyanamid*, $(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)N \cdot CN$; Krystalle, F. 64°; fast unl. in W.; ll. in A., Ä. etc.; beim Kochen mit verd. Salzsäure bildet sich *Benzylanilin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. — Äthylenbromid giebt mit der Na-Verb. des Phenylcyanamids je nach den Bedingungen der Rk. verschiedene Prodd.: Wendet man etwa 3 Mol. Bromid auf 1 Mol. Amid an, so entsteht vorwiegend das *Bromäthylphenylcyanamid*, $C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$; Krystalle aus verd. A., F. 42°. — Aus 1 Mol. Äthylenbromid u. 2 Mol. Natriumphenylcyanamid in sd. A. geht dagegen ausschliefslich das *Diphenyldicyanäthylendiamin*, $C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot C_6H_5$, hervor. Krystalle aus A., F. 133°; unl. in Ä.; kaum noch basisch; spaltet beim $^1/_2$-stündigen Kochen mit 20%iger Salzsäure je 1 Mol. NH_3 und CO_2 ab unter B. einer stark basischen Verb., $C_{16}H_{15}N_3$; Krystalle aus A., F. 162°. — In dieser Substanz liegt nicht das Diphenylcyanäthylendiamin, sondern das isomere cyklische *Diphenyliminotetrahydroglyoxalin (Äthylendiphenylguanidin)* vor, dessen Entstehung im Sinne der Rk. von PSCHORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1289; C. **98**. II. 213) wie folgt zu deuten ist:

$$\begin{matrix} CH_2 & \text{——} & H_2C \\ | & & | \\ C_6H_5 \cdot N \cdot CN & & HN \cdot C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 & \text{——} & H_2C \\ | & & | \\ C_6H_5 \cdot N & -C(:NH)- & N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Phenylcyanaminessigester, $C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, aus Natriumphenylcyanamid und Chloressigester, F. 49°. — Aus *Chloraceton* und Natriumphenylcyanamid bildet sich ein gut krystallisierender, noch nicht näher untersuchter Körper vom F. 130°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1383—86. 14/5. [2/5.] Chem. Abteil. d. pharmakolog. Inst. Berlin.) STELZNER.

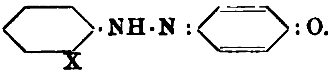
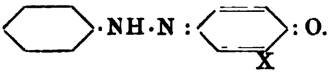
Alfred Junghahn u. **Max Neumann**, *Über Aminoazobenzoltrisulfosäure.* Zur Darst. der S. trägt man 100 g salzsaures Aminoazobenzol in kleineren Portionen so rasch in 400 g rauchender Schwefelsäure mit 33°/₀ Anhydrid ein, daſs die Rk.-Temperatur sich bei 100° erhält; nachdem, falls nötig, noch einige Stdn. unter Anwendung eines Rührers auf dem Wasserbad erwärmt worden ist, scheidet die grünlich schillernde Fl. beim Vermischen mit dem gleichen Vol. W. nur noch wenige Nadeln der Disulfosäure ab. Die noch warme Lsg. wird dann in die zweifache Menge Eiswasser eingegossen, wodurch die wl. Monosulfosäure und der gröſste Teil der Disulfosäure gefällt werden. Das Filtrat wird in der Wärme mit Kalkmilch gesättigt, mittels CO_2 von überschüssigem Kalk und durch längeres Kochen mit $BaCO_3$ von Gips befreit. Die in Lsgg. bleibenden Ca-Salze führt man in die K-Salze über; hierbei krystallisiert das Salz der Trisulfosäure zuerst aus; vollkommener gelingt die Trennung, wenn man die h. konz. Lsg. der K-Salze mit dem zweifachen Vol. Salzsäure vermischt und das abgeschiedene Gemenge von Aminoazobenzoldisulfosäure und einfachsaurem amidoazobenzoltrisulfosaurem K mit A. auskocht, welcher nur die freie S. aufnimmt. — Zur Ermittelung der Konst. der Amidoazobenzoltrisulfosäure, welche übrigens leicht auch durch weiteres Sulfurieren der Disulfosäure (sog. „*Echtgelb*") zu erhalten ist, der EGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 849; C. **89**. I. 672) die Formel I. gegeben hat, wurde das K-Salz mit $SnCl_2 + HCl$ reduziert. Es bildete sich hierbei, neben *Sulfanilsäure*, $(NH_2)^4 \cdot C_6H_4(SO_3H)^1$, eine *p-Phenylendiamindisulfosäure* (ll. Blättchen), welche beim Diazotieren eine so beständige Diazoverb. ergab, daſs die Elimination der NH_2-Gruppe auf diesem Wege nicht gelang. Auch die Überführung in ein Hydrazinderivat war nicht möglich; da aber die S. von rauchender Salpetersäure in *Pikrinsäure*, $C_6H_2(NO_2)_3{}^{2,4,6}(OH)^1$, übergeführt wurde, so ist es höchst wahrscheinlich, daſs in ihr die 2,6-Disulfosäure (II.) vorliegt. Demnach würde die Aminoazobenzoltrisulfosäure die Formel III. haben müssen.



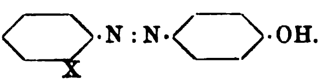
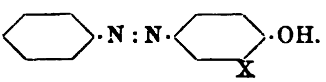
4-Aminoazobenzol-3,5,4'-trisulfosäure (III.). Silberglänzende Blättchen; sll. in W., A. — Trikaliumsalz, $C_{12}H_8O_9N_3S_3K_3$. Monokline orangerote Krystalle. — Monokaliumsalz, $C_{12}H_{10}O_9N_3S_3K$. Dunkelblaue Blätter. — Tert. Ba-Salz. Gelbe Nadeln; ll. — Sekund. Ba-Salz, $C_{12}H_9O_9N_3S_3Ba$. Stahlblaue Blättchen. — Triammoniumsalz, $C_{12}H_8O_9N_3S_3(NH_4)_3$. Gelbe Blättchen; ll. in W.; unl. in A. — Fügt man zur Diazolsg. des K-Salzes der S. Kochsalz, so krystallisiert das Salz, $KO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_2(SO_3K)_2 < {SO_2 \atop N} > N$, in braunen Nadeln aus, die sich an der Luft leicht zers.; beim Kochen mit A. resultiert ein rotes Pulver, vermutlich saures azobenzoltrisulfosaures K. — Die Amidoazobenzoltrisulfosäure färbt Seide und Wolle in saurem Bade echt gelb und mit reinerer Nuance als die käufliche Disulfosäure; die Kombinationen mit Phenol, β-Naphtol und p-Tolyl-β-naphtylamin sind den analogen Farbstoffen

aus dem Echtgelb ähnlich, besitzen indessen einen mehr gelblichen oder bräunlichen Ton. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1366—71. 14/5. [April.] Techn.-chem. Lab. der Kgl. Techn. Hochschule. Charlottenburg.) STELZNER.

K. Auwers, *Über die Konstitution der Oxyazokörper.* Auf Grund des elektrochemischen Verh. der Oxyazokörper und ihrer Salze sind HANTZSCH und FARMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 590. 3089; C. **99**. I. 869; **1900**. I. 109) zu der Ansicht gelangt, dafs die Substanzen „Pseudosäuren" sind, d. h. dafs alle Oxyazokörper der o- und p-Reihe in freiem Zustande Chinonhydrazone, in der Form ihrer Salze aber wahre Oxyazobenzole darstellen. Im Gegensatz hierzu, hatten AUWERS und ORTON (Z. physik. Ch. **21**. 355; C. **97**. I. 149) aus ihren kryoskopischen Unterss. gefolgert, dafs nur die o-Derivate Chinonhydrazone, die p-Verbb. dagegen echte Phenole seien. Die seinerzeit in Naphtalin ausgeführten Bestimmungen wurden jetzt in erweitertem Umfange mit p-Dibrombenzol als Lösungsmittel wiederholt, welches, wie AUWERS (Z. physik. Ch. **30**. 300; C. **99**. II. 1013) gefunden hat, eines der stärksten anomalisierenden Solvenzien ist u. deshalb auch besser als das Naphtalin die Auffindung kleiner Anomalien gestatten mufste. — In der Arbeit von AUWERS und ORTON war bereits festgestellt worden, dafs die p-Oxyazokörper sich stets — wie p-substituierte Phenole — kryoskopisch anomal verhalten, während einige Phenylhydrazone völlig oder annähernd normale Werte ergaben. Da aber inzwischen durch AUWERS und PELZER (Z. physik. Ch. **23**. 449; C. **97**. II. 513), sowie AUWERS und DOHRN (Z. physik. Ch. **30**. 529; C. **1900**. I. 87) ermittelt worden war, dafs Säureamide, sowie Verbb. mit sauren Imidgruppen kryoskopische Anomalien zeigen, so war zu schliefsen, dafs Phenylhydrazone, sobald deren : N·NH-Gruppe mit genügend sauren Komplexen vorhanden wäre, sich ebenfalls kryoskopisch abnorm verhalten müfsten. Diese Annahme wurde durch die von **G. Mann** ausgeführten Bestimmungen des *Mol.-Gew.* zahlreicher *Phenylhydrazone* in p-Dibrombenzol als richtig erwiesen. Untersucht wurden: Benzophenonphenylhydrazon, $(C_6H_5)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, Benzilmonophenylhydrazon, $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$, Benzylidenphenylhydrazin, $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, die drei Nitrobenzylidenphenylhydrazine, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, Benzyliden-o-nitrophenylhydrazin, $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_4(NO_2)^2$, und Benzyliden-o-anisylhydrazin, $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_4(OCH_3)^2$; von diesen gaben die drei Nitrobenzylidenphenylhydrazine ziemlich stark ansteigende Kurven; beim Benzylidenphenylhydrazin selbst stieg die Kurve nur schwach an, u. die anderen Verbb. verhielten sich kryoskopisch normal. — Berücksichtigt man, dafs die kryoskopische Anomalie einer Substanz im allgemeinen zunimmt, wenn ein negativer Substituent, wie NO_2, OCH_3 etc., in das Molekül eintritt, und dafs diese Anomalie stark geschwächt oder gänzlich aufgehoben wird, sobald dieser Eintritt in o-Stellung zur HO- oder HN-Gruppe erfolgt, so ergeben sich für negativ substituierte Oxyazokörper folgende vier Möglichkeiten: Sind die p-Oxyazokörper Chinonphenylhydrazone, so müssen deren Derivate der Formel I. (X = NO_2, OCH_3 etc.) kryoskopisch normal, der Form II. dagegen

I.  II. 

ebenso stark oder stärker abnorm sein als die Stammsubstanz. Sind die p-Oxyazokörper Phenole, so müssen deren Abkömmlinge vom Typus III. abnorm, vom Typus IV. annähernd oder völlig normal sein. — Diese Folgerungen treffen, wie oben ge-

III.  IV. 

zeigt ist, bei echten Phenylhydrazonen zu: die drei Nitrobenzylidenphenylhydrazine sind kryoskopisch abnorm, das Benzyliden-o-nitrophenylhydrazin u. -o-anisylhydrazin dagegen normal. Bei den Paraoxyazokörpern ergab sich jedoch gerade das Gegenteil: o-Äthoxy- u. o-Nitrobenzolazophenol gaben stark ansteigende Kurven, während sich Benzolazo-o-nitrophenol und -salicylaldehyd normal erwiesen. Dieses Verh. würde, falls die Verbb. Hydrazone wären, vollständig unverständlich sein; faſst man die Substanzen jedoch als Phenole auf, so entsprechen die gefundenen Werte durchaus der Regel, daſs stark negative Substituenten in o-Stellung zum Phenolhydroxyl die kryoskopische Anomalie der Phenole stark verringern oder ganz zum Verschwinden bringen. — **Die Paraoxyazoverbindungen sind mithin Phenole u. nicht Chinonhydrazone.**

Die von HANTZSCH zu Gunsten seiner gegenseitigen Ansicht vorgebrachten Gründe sind, abgesehen von den Ergebnissen seiner Leitfähigkeitsbestimmungen, die folgenden: 1. Die p-Oxyazokörper reagieren nicht auf Lakmus. Der Vf. erwidert, daſs dies auch unzweifelhaft echte Phenole, z. B. das Thymol, nicht thun. — 2. Die Existenz von Hydraten, denen H. die Formel $R \cdot NH \cdot N : C_6H_4(OH)_2{}^4$ zuschreibt. Dieses Argument will AUWERS erst gelten lassen, wenn durch Molekulargewichtsbestimmungen der Beweis erbracht ist, daſs die viel häufiger vorkommenden Hydrate mit $^1/_2$ Mol. H_2O ebenfalls chemische Verbindungen, z. B. der sich aus der obigen ergebenden Formel $R \cdot NH \cdot N : C_6H_4(OH) \cdot O \cdot (HO)C_6H_4 : N \cdot NH \cdot R$ sind. Bisher sind beide Arten der Hydrate, die unter gleichen Bedingungen entstehen u. ein gleiches Verhalten zeigen, als molekulare Additionsprodd. aufgefaſst worden. — Die Thatsache, daſs p-Oxyazokörper leichter Salze bilden als die o-Verbb. wird von HANTZSCH nicht aufgeklärt, erscheint aber als selbstverständlich, sobald man die ersteren als Phenole, die letzteren als Chinonhydrazone gelten läſst. — Das Verhalten des *Oxyazobenzols* gegen *Essigsäureanhydrid* in k. Bzl. erläutert HANTZSCH durch die Gleichungen:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O + O(COCH_3)_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4(O \cdot COCH_3)_2;$$
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4(O \cdot COCH_3)_2 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3 + CH_3 \cdot COOH.$$

AUWERS hält diese Anlagerung des Anhydrids für wenig wahrscheinlich, da viel eher eine Acetylierung der NH-Gruppe des Chinonhydrazons zu erwarten wäre, um so mehr als MAC PHERSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** 2414; C. **95.** II. 1079) der zu erwartenden Verb. $C_6H_5 \cdot N(COCH_3) \cdot N : C_6H_4 : O$ ähnliche Körper bereits beschrieben hat, und andererseits die direkte B. eines Phenolacetats völlig ungezwungen zu erklären wäre. — Das Oxyazobenzol sollte bei der *Nitrierung*, da der hydroxylierte Benzolkern im allgemeinen leichter angegriffen wird als der nicht substituierte, als primäres Prod. die Verb. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(NO_2)^3(OH)^4$ ergeben; dies trifft auch nach HEWITT (J. Chem. Soc. London **77.** 99; C. **1900.** I. 332) bei Anwendung zur schwach erwärmter, verd. Salpetersäure zu; nitriert man jedoch nach NOELTING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20.** 2997; C. **87.** 1549) in starker Schwefelsäure, so bildet sich zunächst — wie auch HANTZSCH annimmt — ein Chinonphenylhydrazonsalz, aus dem alsbald die isomere Nitroverb. $(NO_2)^4C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ oder $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ hervorgeht, weil aromatische Basen leichter nitrierbar sind als Chinone. — Gegen *Brom* verhält sich das p-Oxyazobenzol nach brieflicher Mitteilung HEWITT's an den Vf. völlig analog; unter Bedingungen, welche die Salzbildung gestatten, entsteht ein bromiertes Hydrazon; verhindert man die Salzbildung, so bildet sich in normaler Weise der Körper $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(Br)^3(OH)^4$. — Zu erwähnen ist noch die von TÄUBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 1872; C. **93.** II. 440) ermittelte Thatsache, daſs *Oxyazobenzolsulfosäuren* der Formel $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ in der Phenolhälfte nitriert werden, selbst wenn in dem sulfonierten Kern die p-Stellung zur Azogruppe frei ist. Diese Erscheinung beruht darauf, daſs die negative Sulfogruppe selbst in stark saurer Lsg. der Substanz ihren Phenolcharakter bewahrt u. die Ent-

stehung von Hydrazonsalzen, $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH(HX) \cdot N : C_6H_4 : O$, unmöglich macht. — Auch das verschiedene Verhalten der *p-Aminoazokörper* und ihrer Acylverbb. beim Nitrieren in schwefelsaurer Lsg. erklärt sich vom gleichen Gesichtspunkt aus. Die freien Aminoverbb., deren NH_2-Gruppe salzbildend ist, werden im amidierten Kern nitriert, die Acetylderivate dagegen im nicht substituierten Benzolkern:

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HX \longrightarrow C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(NO_2)^3(NH_2)^4;$$

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH(HX) \cdot N : C_6H_4 : N \cdot COCH_3 \longrightarrow NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3.$$

Bedenkt man ferner noch, daſs die p-Oxyazokörper nach GOLDSCHMIDT u. ROSELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 487; C. **90**. I. 713) mit *Phenylcyanat* Urethane des Typus $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ und nicht Harnstoffe der Form $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : C_6H_4 : O$ ergeben, so muſs der Schluſs gerechtfertigt erscheinen, daſs die chemische Natur der Oxyazoverbb. nur durch die Formulierung der p-Verbb. als echte Phenole, der o-Derivate dagegen als Chinonphenylhydrazone wiederzugeben ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1302—15. 14/5. [14/4.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

Eugen Bamberger, *Berichtigung. Die Theorie der Sauerstoffaktivierung* ist fast gleichzeitig von ENGLER u. WILD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1669; C. **97**. II. 472) und von A. BACH (C. r. d. l'Acd. des sciences **124**. 951; C. **97**. I. 1196) aufgestellt worden und muſs deshalb korrekt mit dem Namen dieser drei Autoren bezeichnet werden. — Da nach brieflicher Mitteilung BACH's an den Vf. eine mehr als 10 mg H_2O_2 im Liter enthaltende Lsg. *Indigkarmin* auch ohne Katalysatoren allmählich entfärbt, so könnte die von BAMBERGER vor kurzem erwähnte *sauerstoffaktivierende Wirkung der Arylhydroxylamine* in dem als Beispiel gewählten Fall der Indigoentbläuung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 116; C. **1900**. I. 416) auch auf die Wirkung des gleichzeitig gebildeten H_2O_2 zurückzuführen sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1419. 14/5. [April.] Zürich.) STELZNER.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen.* XLIV. *Die drei Natriumkresolate und α-Bromfettsäureester.* Die Umsetzung von *Phenolnatrium* mit den Bromfettsäureestern (S. 1016) erfolgt in Lg. (Kp. 65—70°) bei einstündigem Kochen in folgenden Verhältnissen: *α-Brompropionsäureester* giebt 92°/₀ Ausbeute, *α-Brombuttersäureester* 88°/₀, *α-Bromisobuttersäureester* 15°/₀, *α-Bromisovaleriansäureester* 11°/₀.

Die *Natriumkresolate* wurden mit 2 Mol. Bromester bis zur Neutralität (ca. 4 Stdn.) auf 160° erhitzt; die abgeschiedene Bromnatriummenge betrug ca. 98°/₀; die Umsetzung in sd. Lg. (Kp. 65—70°) in einer Stunde betrug in Prozenten:

	Propionsäureester	Buttersäureester	Isobuttersäureester	Isovaleriansäureester
o-Kresol	95	31	22	17
m-Kresol	83	79	18	18
p-Kresol	64	48	8	7

Die öligen Reaktionsprodd. wurden erst durch Dest. unter gewöhnlichem Druck vom unveränderten Bromester befreit und die höher siedenden „Verkettungsprodd." im Vakuum rektifiziert. Die Ausbeuten waren meist gut. — *Natrium-o-kresolat*, Darst. durch Natriumalkoholat bei 120° im Vakuum; farblose, sehr hygroskopische Masse, liefert mit o-Brompropionsäureäthylester *o-Kresoxy-α-propionsäureäthylester*,

$C_{12}H_{16}O_3 = CH_3^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$. Farbl. Öl, D^{19}_{19}. 1,043, Kp_{760}. 245 bis 246°, Kp_{10}. 140°. Wird durch $1^1/_2$ Mol. Kali glatt verseift zur *o-Kresoxypropionsäure*, $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Grofse, würfelähnliche Krystalle aus Ä., F. 93°. In W., CS_2 und k. Lg. wl., in A., Ä., Bzl., Chlf. l. — *o-Kresoxy-α-buttersäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Darst. Durch α-Brombuttersäureester. Farbloses Öl, Kp. 254—255°. Bei der Verseifung mit Kali entsteht *o-Kresoxy-α-buttersäure*, $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. Farblose, warzenförmig zusammengewachsene Nädelchen aus Lg., F. 49—52°. In Ä., A., Chlf., Bzl. sll., in W. wl. — *o-Kresoxy-α-isobuttersäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus α-Bromisobuttersäureester. Nebenrkk. waren nicht nachzuweisen. Farbloses Öl, D^{19}_{19}. 1,032, Kp_{760}. 245—248°, Kp_{20}. 147°. Liefert bei der Verseifung *o-Kresoxy-α-isobuttersäure*, $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Dicke, kurze, rechteckige, vierseitige, farblose Prismen, F. 75—76°. In Ä. ll., in A. l., in W. wl. — *o-Kresoxy-α-isovaleriansäureäthylester*, $C_{14}H_{20}O_3 = CH_3^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot CH(i\text{-}C_3H_7) \cdot CO_2C_2H_5$. Darst. Durch α-Bromisovaleriansäureester. Farbloses Öl, Kp. 258—261°. Liefert bei der Verseifung *o-Kresoxy-α-isovaleriansäure*, $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO_2H$. Scheidet sich zuerst als Öl ab. Farblose, weiche, sehr feine Nädelchen aus Lg., F. 86—87°.

m-Kresoxy-α-propionsäureäthylester, $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3^3 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Darst. Durch trockenes Natrium-m-kresolat und α-Brompropionsäureester. Farbloses Öl, Kp_{743}. 252°. — *m-Kresoxy-α-propionsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$. Farbl. Blättchen aus Ä.-Lg., sehr dünne Nadeln aus Bzl., F. 106—108°. In den gewöhnlichen Mitteln ll. Giebt mit h. Salpetersäure eine violette Färbung. — *m-Kresoxy-α-buttersäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3^3 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot C(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. Farbloses Öl, Kp_{745}. 262 bis 263°. Wird durch Kali quantitativ verseift zu *m-Kresoxy-α-buttersäure*, $C_{11}H_{14}O_3$. Farblose, samtweiche, zu Sternen und Warzen vereinigte Nädelchen aus Lg., F. 72 bis 74°. In Ä., Bzl., Chlf. sll., in W. wl. Giebt mit w. Salpetersäure eine violette, mit w. Schwefelsäure eine orange Färbung. — *m-Kresoxy-α-isobuttersäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3^3 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Farbloses Öl, Kp_{745}. 253°. — *m-Kresoxy-α-isobuttersäure*, $C_{11}H_{14}O_3$. Ausbeute bei der Verseifung normal. Farblose, quadratische Tafeln aus Lg., F. 66,5—67,5°. In k. A., Ä., Chlf., Bzl. sll. Färbt sich mit h. Salpetersäure violett, mit h. Schwefelsäure kanariengelb. — *m-Kresoxy-α-isovaleriansäureäthylester*, $C_{14}H_{20}O_3 = CH_3^3 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot CH(i\text{-}C_3H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Farbloses Öl, Kp_{745}. 265—266°. — *m-Kresoxy-α-isovaleriansäure*, $C_{12}H_{16}O_3$. B. Quantitativ bei der Verseifung. Farblose, zuweilen sternförmig gelagerte Prismen aus Lg., F. 61—63,5°. In organischen Mitteln ll. Salpetersäure färbt in der Wärme violett, Schwefelsäure orangegelb.

p-Kresoxy-α-propionsäureäthylester, $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3^4 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Darst. durch trockenes Natrium-p-kresolat bei 160°. Farbl. Öl, D^{19}_4. 1,043, Kp_{760}. 255—256°, Kp_{22}. 150—151°. — *p-Kresoxy-α-propionsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$. Darst. Quantitativ bei der Verseifung mit Kali. Weifse, lange, glänzende Nadeln, F. 100 bis 101°. In W. wl., in A., Ä., Chlf. und Bzl. l. — *p-Kresoxy-α-buttersäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3^4 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Farbl. Öl, Kp_{743}. 266,5°. — *p-Kresoxy-α-buttersäure*, $C_{11}H_{14}O_3$. Krystallisiert aus Lg. in viereckigen Täfelchen, F. 62—64°, oder in Stäbchen, F. 63—65°, aus Bzl. farblose Nädelchen, F. 63—65,2°. Es scheinen aber keine Isomeren vorzuliegen. In Ä., Bzl., sll., in W. wl. — *p-Kresoxy-α-isobuttersäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3^4 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Farbloses Öl, D^{19}. 1,032, Kp_{760}. 254—258°, Kp_{30}. 150°. — *p-Kresoxy-α-isobuttersäure*, $C_{11}H_{14}O_3$. Grofse, dicke, sechs- und achtseitige Tafeln aus Lg., F. 71—72°. In Ä. u. A. in der Kälte sll. — *p-Kresoxy-α-isovaleriansäureäthylester*, $C_{14}H_{20}O_3 = CH_3^4 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Farbloses Öl, Kp_{760}. 265—271°, Kp_{55}. 145—148°. — *p-Kresoxy-α-isovaleriansäure*, $C_{12}H_{16}O_3$. Farbl., viereckige Tafeln aus Lg., F. 81—82°.

In organischen Mitteln ll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1249—61. 14/5. [17/4.] Riga. Chem. Lab. des Polytechnikums.) RASSOW.

C. A. **Bischoff**, *Studien über Verkettungen*. XLV. *Natriumxylenolate und α-Bromfettsäureester*. *o-Xylenol*, $C_6H_3(CH_3)_2{}^{1,2}\cdot O^4H$, F. 66,5—66,8°, liefert mit Natriumalkoholat u. Erhitzen im Vakuum auf 160° das Natriumsalz quantitativ; dieses setzt sich in sd. Lg. in einer Stunde um mit *α-Brompropionsäureester* zu 69,5%, mit *α-Brombuttersäureester* zu ca. 64% mit *α-Bromisobuttersäureester* zu 5,7%, mit *α-Bromisovaleriansäureester* zu 4,5%; bei 160° sind die NaBr-Mengen fast die theoretischen. Die Ausbeuten an n. Verkettungsprodd. sind gut. *o-Xylen-α-oxypropionsäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2{}^{1,2}\cdot C_6H_3\cdot O^4\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Schwach gelbliches, gewürzig riechendes Öl. Kp_{776}. 268—273°. Liefert, mit wss. Kali erhitzt, glatt: *o-Xylen-α-oxypropionsäure*, $C_{11}H_{14}O_3$. Sechswinklige, fast farblose, zu Büscheln vereinigte, längliche Stäbchen und Plättchen aus Ä.-Lg. F. 85—86°. — *o-Xylen-α-oxybuttersäureäthylester*, $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)^{1,2}\cdot C_6H_3\cdot O^4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelbliches, etwas nach Buttersäure riechendes Öl. Kp_{778}. 275—280°. Wird leicht verseift zu *o-Xylen-α-oxybuttersäure*, $C_{12}H_{16}O_3$. Farblose, zu Warzen geordnete Nadeln aus Ä.-Lg. F. 73—76°. Aufser in W. in den gewöhnlichen Mitteln ll. In Schwefelsäure rotbraun, in Salpetersäure gelbbraun l. — *o-Xylen-α-oxyisobuttersäureäthylester*, $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2{}^{1,2}\cdot C_6H_3\cdot O^4\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Schwach gelbliches, charakteristisch richendes Öl. Kp_{774}. 263—268°. Wird durch konz. Kali bei 100° verseift zu *o-Xylen-α-oxyisobuttersäure*, $C_{12}H_{16}O_3$. Fällt zuerst als Öl. Sehr schwach gelbliche, blättrige, grofse Krystalle aus Lg. beim Verdunsten. F. (86°) 90,5°. Aufser in W. in den gewöhnlichen Mitteln ll. — *o-Xylen-α-oxyisovaleriansäureäthylester*, $C_{15}H_{22}O_3 = (CH_3)_2{}^{1,2}\cdot C_6H_3\cdot O^4\cdot CH(i\text{-}C_3H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Farbloses Öl. Kp_{744}. 275 bis 283°. Die bei der Verseifung entstehende S. erstarrt allmählich. *o-Xylen-α-oxyisovaleriansäure*, $C_{13}H_{18}O_3$. Sternförmig geordnete Prismen, die beim Zerdrücken auf Thon hart werden. F. 49,5—52°. In A., Ä., Bzl., Chlf., Lg. und Aceton sll.

m-Xylenol, $(CH_3)^{1,3}\cdot C_6H_3\cdot O^4H$, lieferte: *m-Xylen-α-oxypropionsäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2{}^{1,3}\cdot C_6H_3\cdot O^4\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{771}. 264,5°. Wird leicht verseift zu *m-Xylen-α-oxypropionsäure*, $C_{11}H_{14}O_3$. Farblose, büschelförmig gelagerte Stäbchen u. Säulen. F. 82—87,5°. Giebt mit konz. Salpetersäure rotbraune Dämpfe und grüne Färbung, mit h. Schwefelsäure eine bordeauxrote Färbung. *m-Xylen-α-oxybuttersäureäthylester*, $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2{}^{1,3}\cdot C_6H_3\cdot O^4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Farbloses, nach Buttersäure riechendes Öl. Kp_{769}. 267—271°. — *m-Xylen-α-oxybuttersäure*, $C_{12}H_{16}O_3$. Weiche, farblose Nädelchen aus Ä.-Lg. F. 64,3—65,3°. In organischen Mitteln l. Konz. Salzsäure löst nicht, Salpetersäure mit braungelber Farbe. — *m-Xylen-α-oxyisobuttersäureäthylester*, $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2{}^{1,3}\cdot C_6H_3\cdot O^4\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Stechend nach Zwiebeln riechendes Öl. Kp_{769}. 255—258°. Liefert bei der Verseifung die ölige *m-Xylen-α-oxyisobuttersäure*, $C_{12}H_{16}O_3$. Reinigung durch Lösen in Soda und Fällen mit Salzsäure. — *m-Xylen-α-oxyisovaleriansäureäthylester*, $C_{15}H_{22}O_3 = (CH_3)^{1,3}C_6H_3\cdot O^4\cdot CH(i\text{-}C_3H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Farbloses Öl. Kp_{769}. 267—274°. — *m-Xylen-α-oxyisovaleriansäure*, $C_{13}H_{18}O_3$. Gelbliches, zähes Öl. Kp_{42}. 213°.

p-Xylenol, $(CH_3)_2{}^{1,4}\cdot C_6H_3\cdot O^5H$, giebt eine normal zusammengesetzte Natriumverb., die sich mit den vier Bromfettsäureestern bei 160° zu ca. 97% umsetzt. — *p-Xylen-α-oxypropionsäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)^{1,4}{}_2.C_6H_3\cdot O^5\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Farbloses Öl. Kp_{782}. 259°. Wird quant. verseift zu *p-Xylen-α-oxypropionsäure*, $C_{11}H_{14}O_3$. Viereckige Säulen u. Tafeln oder feine, farblose Nädelchen aus Lg. F. 105 bis 106,5°. In konz. Schwefelsäure erst in der Wärme unter Braunfärbung l., in h. Salpetersäure mit Grünfärbung. — *p-Xylen-α-oxybuttersäureäthylester*, $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2{}^{1,4}\cdot C_6H_3\cdot O^5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Farbloses, nach ranziger Butter riechendes Öl. Kp_{765}. 265—266°. — *p-Xylen-α-oxybuttersäure*, $C_{12}H_{16}O_3$. Warzenförmig gelagerte, weiche, farb-

lose Nädelchen aus Ä.-Lg. F. 87—90°. In Ä., A., Bzl., Chlf., Aceton auch in der Kälte sll. — *p-Xylen-α-oxyisobuttersäureäthylester*, $C_{14}H_{20}O_3$ = $(CH_3)_2^{1,4}\cdot C_6H_3\cdot O^5\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Farbloses Öl. Kp_{767}. 265—266°. — *p-Xylen-α-oxyisobuttersäure*, $C_{12}H_{16}O_3$. Schöne, vierseitige Tafeln aus Ä.-Lg. F. (108°) 114°. In k. A., Ä., Bzl., Chlf. sll. — *p-Xylen-α-oxyisovaleriansäureäthylester*, $C_{15}H_{22}O_3$ = $(CH_3)_2^{1,4}\cdot C_6H_3\cdot O^5\cdot CH(i\text{-}C_3H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Farbloses Öl. Kp_{769}. 270°. Wird bei der Verseifung zum Teil zu p-Xylenol und Oxyvaleriansäure gespalten, außerdem entsteht: *p-Xylen-α-oxyisovaleriansäure*, $C_{13}H_{18}O_3$. Hellgelbes Öl.

In sd. Lg. (Kp. 65—70°) setzen sich um bei einstündigem Kochen der Natriumverbb. mit 2 Mol. Bromfettsäureester:

	Brompropionsäureester	Brombuttersäureester	Bromisobuttersäureester	Bromisovaleriansäureester
o-Xylenol	70%	69%	6%	5%
m-Xylenol	98 „	98 „	23 „	18 „
p-Xylenol	59 „	56 „	8 „	11 „

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1261—69. 14/5. [17/4.] Riga. Chem. Lab. des Polytechnikums.) Rassow.

C. A. **Bischoff**, *Studien über Verkettungen.* XLVI. *Carvakrol-, Thymol-, Pseudocumenolnatrium u. α-Bromfettsäureester.* *Carvakrol*, $C_6H_3\cdot(CH_3)^1(C_3H_7)^4\cdot O^2H$, Kp_{754}. 231—232°, liefert mit Natriumalkoholat im Vakuum erhitzt eine Natriumverb. von normaler Zusammensetzung, die sich mit 2 Mol. *α-Brompropion-*(A), *α-Brombutter-*(B), *α-Bromisobutter-*(C) und *Bromisovaleriansäureester-*(D) bei 160° glatt umsetzt; bei 65—70° in PAe. erhält man in einer Stunde bei A 92,5%, B 83%, C 30%, D 20%. Die Ausbeuten an normalen Verkettungsprodd. sind gut.

Carvakroxy-α-propionsäureäthylester, $C_{15}H_{22}O_3$ = $(CH_3)^1(C_3H_7)^4\cdot C_6H_3\cdot O^2\cdot CH\cdot(CH_3)\cdot CO_2C_2H_5$. Farbloses Öl, von angenehmem Geruch mit gewürzigem Stich. Kp_{761}. 277—279°. Liefert mit Kali verseift: *Carvakroxy-α-propionsäure*, $C_{13}H_{18}O_3$. Farblose, unregelmäßig u. bündelförmig geordnete Stäbchen aus Ä.-Lg. F. 81,5 bis 82,5°. — *α-Carvakroxybuttersäureäthylester*, $C_{16}H_{24}O_3$ = $(CH_3)^1(C_3H_7)^4\cdot C_6H_3\cdot O^2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Farbloses Öl von gewürzigem, zwiebelähnlichem, schwach stechendem Geruch. Kp_{751}. 283—286°. Bei der Verseifung entsteht *α-Carvakroxybuttersäure*, $C_{14}H_{20}O_3$, als erst nach Dest. erstarrendes Öl. Farblose Krystalle. F. 42,5—43,5°. Kp_{59}. 224—225°. In allen organischen Mitteln, auch Lg. sll. — *α-Carvakroxyisobuttersäureäthylester*, $C_{16}H_{24}O_3$ = $(CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H_3\cdot O^2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Farbloses, stechend u. gewürzig riechendes Öl. Kp_{751}. 264—272°. Enthält noch Verunreinigungen, die bei der Verseifung zuerst angegriffen werden, so daſs erst die zuletzt verseiften Teile eine reine S. liefern. *α-Carvakroxyisobuttersäure*, $C_{14}H_{20}O_3$. Schwach gelbliches Öl. Kp_{23}. 190—200°. — *α-Carvakroxyisovaleriansäureäthylester*, $C_{17}H_{26}O_3$ = $(CH_3)^1\cdot(C_3H_7)^4\cdot C_6H_3\cdot O^2\cdot CH(i\text{-}C_3H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Farbloses, gewürzig riechendes Öl. Kp_{763}. 280—292°. — *α-Carvakroxyisovaleriansäure*, $C_{15}H_{22}O_3$. Schwachgelbes Öl. Kp_{23}. 226—229°.

Thymol, $(CH_3)^1(C_3H_7)^4\cdot C_6H_3\cdot O^5H$. Das durch Natriumalkoholat und Vakuumerhitzung gewonnene Natriumsalz zeigt einen Graustich, ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft unter Braunfärbung. Mit den vier *Estern* setzt es sich bei 160° zu ca. 98% um, in einer Stunde bei 65—70° in Lg. mit A zu 98%, mit B zu 94%, mit C zu 19% und mit D zu 13%. — *α-Thymoxypropionsäureäthylester*, $C_{15}H_{22}O_3$ = $(CH_3)^1(C_3H_7)^4\cdot C_6H_3\cdot O^5\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Farbloses, gewürzig riechendes Öl. Kp_{760}. 267—272°. Wird leicht verseift. *α-Thymoxypropionsäure*, $C_{13}H_{18}O_3$.

Schöne, grofse, farblose Tafeln des mono- oder triklinen Systems aus Ä.-Lg. Eine Ecke der schiefwinkligen, vierseitigen Flächen ist abgestumpft. F. 68,5—69°. In organischen Mitteln ll. Konz. Schwefelsäure giebt in der Wärme eine bordeauxrote, Salpetersäure eine grüne Färbung. — *α-Thymoxybuttersäureäthylester*, $C_{16}H_{24}O_3$ = $(CH_3)^1(C_3H_7)^4 \cdot C_6H_3 \cdot O^6 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Schwach gelbes, nach ranziger Butter riechendes Öl. Kp_{778}. 273—276°. — *α-Thymoxybuttersäure*, $C_{14}H_{20}O_3$. Grofse, schöne, trikline, prismatische Krystalle aus Ä.-Lg. F. 74—76,5°. — *α-Thymoxyisobuttersäureäthylester*, $C_{16}H_{24}O_3$ = $(CH_3)(C_3H_7) \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Farbloses, gewürzig riechendes Öl. Kp_{760}. 258—263°. Die S. fällt zuerst als Öl. *α-Thymoxyisobuttersäure*, $C_{14}H_{20}O_3$. Strahlig krystallinische, verzerrte Nadelaggregate aus Lg. F. 69 bis 71°. — *α-Thymoxyisovaleriansäureäthylester*, $C_{17}H_{26}O$ = $(CH_3)(C_3H_7) \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot CH(i\text{-}C_3H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gewürzig riechendes, farbloses Öl. Kp_{760}. 275—283°. — *α-Thymoxyisovaleriansäure*, $C_{15}H_{22}O_3$. Schwach gefärbtes Öl. Kp_{60}. 228—229° unter geringer Zers.

Pseudocumenol (bearbeit von **Ssyrotschkin**), $(CH_3)_3^{1,3,4}C_6H_2 \cdot O^6H$. Die durch Natriumalkoholat beim Erhitzen im Vakuum gewonnene Natriumverb. setzt sich mit 1 Mol. α-Brompropionsäureester bei längerem Erhitzen auf 160—170° glatt um; nach 1 Stde. bei 65—70° waren in Lg. umgesetzt: mit A 44%, mit B 49%, mit C 5% und mit D 5%. — *α-Pseudocumenoxypropionsäureäthylester*, $C_{14}H_{20}O_3$ = $(CH_3)_3^{1,3,4} \cdot C_6H_2 \cdot O^6 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Farbloses Öl. Kp_{20}. 147—149°. — *α-Pseudocumenoxypropionsäure*, $C_{12}H_{16}O_3$. Farblose Tafeln aus A. F. 147°. In k. u. h. W., CS_2 u. Lg. wl., in Ä., A., Bzl., Chlf. und Aceton l.

Die Zusammenstellung der bei 65—70° in Lg. von den *Natriumphenolaten* mit den vier *α-Bromfettsäureestern* umgesetzten Mengen läfst erkennen: 1. Die Differenzen zwischen *Propion-* u. *n-Buttersäurerest* sind sehr klein: die Verlängerung der normalen Kette ist also von geringem Einflufs. — 2. Die Differenzen zwischen *Isobutter-* und *Isovaleriansäurerest* sind ebenfalls gering. — 3. Die Verzweigung der Kette, besonders der Übergang von der normalen zur Isobuttersäure bewirkt einen starken Abfall. — 4. Bei den monalkylierten Phenolen (Kresolen) übt die besetzte o-Stellung keinen hindernden Einflufs aus; die besetzte m-Stellung hemmt bei der Rk. mit den normalen und die p-Stellung bei der Rk. mit allen vier Estern. — 5. Die Dialkylphenole verketten sich gleich dem Phenol oder sogar besser, wenn ein Alkyl in o-Stellung ist. Ausnahme: p-Xylenol. Schlechter verkettet sich auch noch o-Xylenol, mit besetzter m- u. p-Stellung. — 6. Am ungünstigsten ist das Trimethylphenol, obgleich ein CH_3 in o-Stellung steht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1269—77. 14/5. [17/4.] Riga. Chem. Lab. des Polytechnikums.) RASSOW.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen.* XLVII. *Natriumnaphtolate und α-Bromfettsäureester. Natrium-α-naphtol* entsteht glatt (vergl. dagegen SCHÄFFER, LIEBIG's Ann. **152**. 286) durch Natriumalkoholat u. Erhitzen im Vakuum. Es setzt sich mit *α-Brompropion-(A)*, *α Brombutter-(B)*, *α-Bromisobutter-(C)* und *α-Bromisovaleriansäureäthylester* bei 160° in vier Stunden zu etwa 96% um. Das analog gewonnene *Natrium-β-naphtolat* reagiert ebenso. Bei einstündigem Kochen in PAe. (Kp. 65—70°) erhält man bei der α-Verb.: A 82%, B 85%, C 18% und D 10%, bei der β-Verb. A 91%, B 86%, C 38%, D 21% Umsetzung; letztere Verb. ist also besonders bei den Isoestern günstiger. *α-Napht-α-oxypropionsäureäthylester*, $C_{15}H_{16}O_3$ = $\alpha\text{-}C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* von **Kisliansky** als hellgelbes Öl gewonnen. Kp_9. 195°. Kp_{22}. 205°. Bei der Darst. in sd. A. ist die Ausbeute 67%, in sd. Xylol 82%. Verseift sich leicht durch Kali. *α-Naphtoxypropionsäure*, $C_{13}H_{12}O_3$. Fünf- und siebenseitige Blättchen aus Bzl. F. 153°. In k. W. u. in Schwefelsäure unl., in h. W., k. Bzl. und Lg. wl., in A., Ä., Chlf., Eg., Aceton ll. — *α-Naphtoxy-α-buttersäureäthylester*, $\alpha\text{-}C_{16}H_{18}O_3$ = $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, von **Lipschitz**

in alkoh. Lsg. gewonnen. Ausbeute 72%. Hellgelbes Öl. $D_4^{14,6}$. 1,102. Kp_3. 190 bis 194°. Bei der Verseifung tritt teilweise Verschmierung ein. *α-Napht-α-oxybuttersäure*, $C_{14}H_{14}O_3$. Derbe, konzentrische oder verzweigte Nadelaggregate aus A. F. 113—114°. In k. W. unl., in h. W. wl., in A., Ä., Chlf., Eg. l. — *α-Napht-α-oxyisobuttersäureäthylester*, $C_{16}H_{18}O_3$ = α-$C_{10}H_7 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Enthielt bei der Darst. durch **Gerschun** in sd. A. noch unverändertes Naphtol. Gelbes Öl. Kp_6. 190 bis 193°. — *α-Napht-α-oxyisobuttersäure*, $C_{14}H_{14}O_3$. Farblose, kleinkörnige Krystalle aus Lg. oder Chlf. F. 130—131°. In k. W. wl., in h. W. und organischen Mitteln l. — *α-Napht-α-oxyisovaleriansäureäthylester*, $C_{17}H_{20}O_3$ = α-$C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(i\text{-}C_3H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Hellgelbes Öl. Kp_{10}. 208°. — *α-Napht-α-oxyisovaleriansäure*, $C_{15}H_{16}O_3$. Erstarrt erst bei längerem Stehen. Bräunlich gefärbte Krystallwärzchen aus Lg. F. 89,5—90,5°.

β-Napht-α-oxypropionsäureäthylester, $C_{15}H_{16}O_3$ = β-$C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Darst. durch **Slobodskoi** in sd. A. mit 66% Ausbeute. Farblose, rhombische stark lichtbrechende Säulen aus A. Aufser in W. in allen Mitteln ll. — *β-Napht-α-oxypropionsäure*, $C_{13}H_{12}O_3$. Grofse mono- oder trikline, nach einer Axe gestreckte Tafeln aus Bzl. F. 107—108°. In h. W., Eg., Chlf., in k. A. und Ä. l. Das Natriumsalz giebt auf Baumwolle mit diazotiertem Benzidinsalz eine braune Färbung. — *β-Napht-α-oxybuttersäureäthylester*, $C_{16}H_{18}O_3$ = β-$C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. Die Darst. wurde von **Con** auch in sd. Bzl. bewerkstelligt. Hellgelbes Öl. Kp_{12}. 200—203°. — *β-Napht-α-oxybuttersäure*, $C_{14}H_{14}O_3$. Sternförmig gruppierte Nadeln aus W. oder Bzl. F. 126,5°. In organischen Mitteln l. — *β-Napht-α-oxyisobuttersäureester*, $C_{16}H_{18}O_3$ = β-$C_{10}H_7 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Neben viel rückgebildetem Naphtol von **Siw** beim Kochen der Ingredienzien in Bzl.-Lsg. gewonnen. Hellgelbes Öl. Kp_8. 195—200°. — *β-Napht-α-oxyisobuttersäure*, $C_{14}H_{14}O_3$. Darst. Durch Verseifung mit Kali: gereinigt durch Krystallisation aus W. und Bzl. Farblose, prismatische Krystalle aus Ä. F. 123°. In k. A., Ä., Aceton, Chlf. und in h. Eg., Bzl., Essigester l., in Lg. und CS_2 wl. Das Natriumsalz giebt auf Baumwolle mit diazotiertem Benzidinsalz Braunfärbung. — *β-Napht-α-oxyvaleriansäureäthylester*, $C_{17}H_{20}O_3$ = β-$C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(i\text{-}C_3H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Darst. Von **Dowgallo** auch bei Wasserbadtemperatur gewonnen, wobei β-Naphtolnatrium langsamer reagiert als α-Naphtolnatrium. Helles Öl. Kp_{13}. 212°. — *β-Napht-α-oxyisovaleriansäure*, $C_{15}H_{16}O_3$. Zarte, feine, zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus Ä.-Lg. F. 140°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1386—92. 15/5. [30/4.] Riga. Chem. Lab. des Polytechnik.) RASSOW.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. XLVIII. Guajakolderivate. Guajakolnatrium* entsteht quantitativ durch Natriumalkoholat im Vakuum bei 120°; es setzt sich mit *α-Brompropion-* (A), *α-Brombutter* (B), *α-Bromisobutter-* (C) und *α-Bromisovaleriansäureester* (D) bei 160° in 4 Stunden glatt um; bei 65—70° in PAe. in einer Stunde ist die Rk. viel geringer als bei anderen Phenolaten: A. 40%, B. 28%, C. 4%, D. 3%; wohl wegen des Sauerstoffs in der Seitenkette.

α-Guajakoxypropionsäureäthylester, $C_{12}H_{16}O_4'$ = $CH_3 \cdot O^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Farblose Fl. von intensivem, zwiebelähnlichem Geruch. Kp_{740}. 272—277°. Wird durch Kali leicht verseift. — *α-Guajakoxypropionsäure*, $C_{10}H_{12}O_4$. Fällt zuerst als Öl. Stäbchen und Nädelchen aus Ä.-Lg. F. 85°. In organischen Mitteln aufser Lg. und CS_2 ll. In Salzsäure mit rötlich-gelber Farbe l.; Salpetersäure färbt bordeauxrot. — *α-Guajakoxypropionylphenetidid*, $C_{18}H_{21}O_4N$ = $CH_3 \cdot O^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Darst. Aus Guajakoxypropionsäure und p-Phenetidin bei 160°; oder besser aus α-Brompropionylphenetidid und Guajakolnatrium in sd. A. Weiche, farblose Nädelchen von fast indifferentem Geschmack. F. 96,5°. In k. Chlf. und Aceton zll., in k. Eg. ll. Ist ungiftig. — *α-Brompropionylphenetidid*, $C_{11}H_{14}O_2NBr$ = $BrCH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Darst. Nach DRP. 85212

Nadeln aus Bzl. F. 135°. — *Bromacetphenetidid*, $C_{10}H_{12}O_2NBr$ = $BrCH_2CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Zarte, farblose, asbestähnliche Nädelchen aus A.-Aceton. Bräunt sich bei 165°. F. 171,5—176°. Setzt sich in sd. A. mit Guajakolnatrium um zu: *Guajakoxyacetphenetidid*, $C_{17}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot O^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Farblose Krystalle aus A. F. 103°. In k. W. swl., in Ä. wl., in Chlf., Eg., Bzl., Aceton ll.

α-Guajakoxybuttersäureäthylester, $C_{13}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Farblose Fl. von gewürzigem, schwach stechendem und an Buttersäure erinnerndem Geruch. Kp_{744}. 274—276°.— *α-Guajakoxyisobuttersäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_4$ = $CH_3 \cdot O^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Wird bei der Dest. unter Luftdruck z. Tl. zers. Farbloses, gewürzig riechendes, etwas an Zwiebeln erinnerndes Öl. Kp. 272 bis 273°. Liefert bei der Verseifung eine ölige S.: *α-Guajakoxyisobuttersäure*, $C_{11}H_{14}O_4$. — *α-Guajakoxyisovaleriansäureäthylester*, $C_{14}H_{20}O_4$ = $CH_3 \cdot O^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Farblose, nach Zwiebeln riechende Fl. Kp_{751}. 275—285° fast ohne Zers. — *α-Guajakoxyisovaleriansäure*, $C_{12}H_{16}O_4$. Farblose, sternförmig gruppierte Nädelchen aus Ä. und Lg.

Guajakoxymalonsäurediäthylester, $C_{14}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot O^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Darst. Aus Guajakolnatrium und Chlormalonsäureester auf dem Wasserbad. Öl. Kp_{18}. 205°. Der Ester und die aus ihm gewonnene S. liefern mit Phenetidin eine krystallisierte Verb., F. 236°, die aber nicht das normale Phenetidid zu sein scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1392—97. 14/5. [30/4.] Riga. Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.) RASSOW.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. XLIX. Derivate der drei Oxybenzoësäureäthylester.* Von Derivaten der *Salicylsäure*, $RO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(a, b) \cdot CO_2R$, sind bisher nur *Salicylessigsäure*, ihr *Diäthylester* (RÖSSING, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2995) und einige cyklische Derivate (RÖSSING, ferner DRP. 105200) gewonnen worden. Vf. hat den *Natriumsalicylsäureäthylester* (FREER, J. pr. Chem. [2] **47**. 240; C. **93**. I. 690) in quantitativer Ausbeute und ohne Verseifung des Esters erhalten; er setzt sich mit 2 und auch mit 1 Mol. *Brompropion- (A)*, *Brombutter- (B)*, *Bromisobutter- (C)* und *Bromisovaleriansäureester (D)* bei 160° bis fast zur Neutralität um. In PAe. vom Kp. 65—70° hatten sich nach einer Stunde Kochens bei: *A.* 22,5%, *B.* 8,5%, *C.* 2%, *D.* 0,6% umgesetzt. Die Ausbeuten an Verkettungsprodd. sind gut; die Kpp. werden bei der Vakuumdest. z. Tl. beeinflufst durch die B. von cyklischen (*Cumaran*-) Derivaten. Die Ester verseifen sich mit alkoh. Kali ohne beträchtliche Rückbildung von Salicylsäure. (Verss. von **O. v. Krusenstiern.**)

α-Salicyloxypropionsäureäthylester, $C_{14}H_{18}O_5 = C_2H_5O \cdot OC^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$. Farbloses Öl. Kp_{65}. 214—215°; Kp_{50}. 212—214°. Aus den Nebenfraktionen liefs sich weder Salicylsäureester, noch eine cyklische Verb. isolieren; die Fraktion Kp_{30}. 175—195° lieferte aber bei der Verseifung Salicylsäure. — *α-Salicyloxypropionsäure*, $C_{10}H_{10}O_5$ = $HO \cdot OC^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Darst. Von **Mergenthaler** aus dem Ester durch Kali gewonnen. Farblose Drusen mit strahlenförmig vorschiefsenden, stumpfwinklig endenden Prismen; aus A. und W. F. 137 bis 139°. In Lg., Bzl., CS_2, k. W., Chlf. wl., in A., Ä., Aceton, Eg. l. — *α-Salicyloxybuttersäureäthylester*, $C_{15}H_{20}O_5 = C_2H_5O \cdot OC^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Farbloses Öl. Kp_{17}. 199—201°. — *α-Salicyloxybuttersäure*, $C_{11}H_{12}O_5$. Von **Belakowski** durch Verseifung mit sd. alkoh. Kali zuerst als Öl gewonnen. Farblose Aggregate, aus dünnen, sechsseitigen, langgestreckten Blättern bestehend, aus verd. A. F. 130°. In k. W., Lg., Chlf. wl., in A., Ä., Eg. l. — *α-Salicyloxyisobuttersäureäthylester*, $C_{15}H_{20}O_5 = C_2H_5O \cdot OC^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Darst. von **Rzuchowski**. Farbloses Öl. Kp_9. 170—175°; Kp_{21}. 193°. — *α-Salicyloxyisobuttersäure*, $C_{11}H_{12}O_5$. Sternförmig gruppierte Nadeln aus Bzl. F. 108—109°. In k. W.,

Lg., Chlf. wl., in A., Ä., Eg. l. — *α-Salicyloxyisovaleriansäureäthylester*, $C_{16}H_{22}O_5$ = $C_2H_5O\cdot OC^1\cdot C_6H_4\cdot O^2\cdot CH(i—C_3H_7)\cdot CO_2C_2H_5$. Von **Ronthal** als hellgelbes Öl gewonnen, aus dem sich beim Stehen die Cumaranverb. abscheidet. Kp$_4$. 185—190°. — *Isopropylketocumarancarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_4<{}^{CO}_{O}>C<{}^{C_3H_7}_{CO_2\cdot C_2H_5}$. Lange, farblose Nadeln aus Lg. F. 77—78°. — *α-Salicyloxyvaleriansäure*, $C_{12}H_{14}O$. Darst. Aus ihrem Ester zuerst als rotbraunes Öl erhalten, das krystallinisch erstarrt. Feine, farblose Nadeln aus Bzl. F. 129—130°. In Lg., CS_2, k. W. und k. Bzl. wl., in A., Ä., Chlf., Eg. ll.

m-Oxybenzoësäureäthylester, F. 72°; Kp$_{65}$. 211°, liefert mit Natriumäthylat in der Kälte eine normal zusammengesetzte Na-Verb. Über die Umsetzung mit Bromestern s. unten.

p-Oxybenzoësäureäthylester, giebt, in A. suspendiert und in Natriumäthylatlsg. bei —18° eingerührt, ein dunkelgelbes Öl. Die durch Ä. abgeschiedene Na-Verb. (feines, sehr hygroskopisches Pulver) ist aber z. Tl. *p-oxybenzoësaures Natrium*; rein gewinnt man sie durch Versetzen des in A. gelösten Esters mit der theoretischen Menge Natriumäthylat und Erhitzen im Vakuum. Die unreine Na-Verb. ergab beim Kochen mit *α-Brompropionsäureester* neben dem normalen Verkettungsprod. ein Verseifungsprod.: *p-Carboxyphenoxypropionsäuremonoäthylester*, $C_{12}H_{14}O_5$ = $HO\cdot OC^1\cdot C_6H_4\cdot O^4CH(CH_3)\cdot CO_2C_2H_5$ oder $C_2H_5O\cdot OC^1\cdot\cdot C_6H_4\cdot O^4\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Darstellung. Aus den bei der Synthese entstehenden Natriumsalzen beim Ansäuern neben einer gelben Schmiere. Schöne, farblose Nadeln aus Bzl., F. 103°. In A. u. Ä. ll., ebenso in Sodalsg. Die äth. Auszüge der Synthese ergaben bei der Dest. neben sich abscheidendem p-Oxybenzoësäureester das normale Verkettungsprodukt: *p-Carboxyphenoxy-α-propionsäurediäthylester*, $C_{14}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot OC^1\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Dickes, farbloses Öl, Kp$_{20}$. 210—215°. Wird durch wss.-alkoh. Kali sehr leicht verseift zur *p-Carboxyphenoxypropionsäure*, $C_{10}H_{10}O_5 = HO\cdot OC\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Farbl., warzige Nadelaggregate aus verd. A., F. 211—212°. In Lg. unl., in Bzl. swl., in A., Ä. und h. W. l.

Die Umsetzung der *Natriumverbindungen der Oxybenzoësäureester* erfolgt bei einstündigem Kochen in Lg. (Kp. 65—70°) in folgendem Betrage:

	α-Brompropionsäureester	α-Brombuttersäureester	α-Bromisobuttersäureester	α-Bromisovaleriansäureester
o	22,5 %	8,5 %	2 %	0,5 %
m	29 „	12,5 „	3 „	3 „
p	14,5 „	12 „	2,5 „	2,5 „

Ein Unterschied zeigt sich nur gegenüber dem Propionesterrest: m > o > p. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1398—1407. 14/5. [30/4.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechnikums.)

Rassow.

Walter Borsche, *Zur Kenntnis des Benzolazosalicylaldehyds.* Aldehydoderivate von Oxyazoverbb., welche die CHO- u. HO-Gruppe im selben Benzolkern enthalten, sind von Tummeley (Liebig's Ann. **251**. 174; C. **89**. I. 745) durch Kuppelung von Salicylaldehyd mit Diazoverbb. dargestellt worden. Die gleichen Substanzen lassen sich, wie der Vf. gefunden hat, in vielen Fällen mit besserer Ausbeute durch Einw. von Chlf. auf Oxyazobenzole in stark alkal. Lsg. gewinnen. — Zur Darst. des *3-Benzolazo-6-oxybenzaldehyds (Benzolazosalicylaldehyds)*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot{}^1C_6H_3(OH)^4\cdot(CHO)^3$, löst man 30 g Oxyazobenzol in 140 g NaOH + 600 ccm W. u. tropft innerhalb 4 Stdn. unter häufigem Umschütteln 100 g Chlf. bei 55—60° ein, beim Erkalten der Fl. krystallisiert die Na-Verb. des Oxyazoaldehyds in glänzenden Blättchen aus.

Die stark nach Carbylamin riechende Mutterlauge enthält noch viel Oxyazobenzol; zur Wiedergewinnung desselben sättigt man mit CO_2, verreibt das ausfallende dunkelrote Harz mit W. und säuert mit Essigsäure an. — Der Benzolazosalicylaldehyd krystallisiert, den Angaben TUMMELEY's entsprechend, aus verd. A. in gelben Nädelchen und Blättchen vom F. 128°. — Phenylhydrazon, $C_{19}H_{16}ON_4$. Glänzende gelbe Blättchen aus Chlf. + A.; F. 198—199°. — *Benzolazosalicylidenanilin*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$, aus dem Aldehyd u. Anilin in w. A.; braune Nadeln aus A.; F. 135—136°. — Zur Gewinnung des *3-Benzolazo-6-oxybenzalacetophenons*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot {}^1C_6H_3(OH)^4(CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5)^3$, giebt man zur Lsg. von 5 g Benzolazosalicylaldehyd in der zehnfachen Menge sd. A. 3 g Acetophenon und nach u. nach 20 ccm 25%ig. NaOH; das allmählich ausfallende Na-Salz (granatrote Blätter mit grünem Metallreflex; swl. in W., leichter in verd. A.) wird durch Essigsäure oder CO_2 zerlegt. Das freie Benzolazooxybenzalacetophenon scheidet sich aus A. + Chlf. in orangeroten Krystallwarzen ab; F. 187—188° unter Zers.; ll. in sd. A., Ä., Eg., Chlf.; in weniger guter Ausbeute auch durch Kuppelung von Diazobenzol mit *o-Oxybenzalacetophenon*, $(HO)^2C_6H_4(CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5)^1$, erhältlich. Zur Darst. des letzteren modifiziert man das Verf. von BABLICH und v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 233; C. **96**. I. 590) zweckmäßig wie folgt: Je 2 g Salicylaldehyd u. Acetophenon werden in 15 ccm A. gel.; auf Zusatz einer Lsg. von 2 g NaOH in 2 ccm W. erstarrt die Mischung zu einer gelblichen harten M.; die rote Lsg. derselben in 10 ccm W. wird filtriert und durch CO_2 gefällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1325—28. 14/5. [3/5.] Chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

G. Massol, *Thermische Untersuchung der Protokatechusäure oder Dioxybenzoësäure. Einfluſs der Phenolhydroxyle.* Die durch Umwandeln in das K-Salz, und Umkrystallisieren gereinigte *Protokatechusäure* krystallisiert in gelben, prismatischen Nadeln, F. 199°. Bei Zusatz von 1 Mol. NaOH ohne Indikator findet eine goldgelbe Färbung, bei Zusatz von 2 Mol. NaOH eine weinrote Färbung statt. Bei Zusatz von Phenolphtaleïn findet bei Anwendung von 1½ Mol. Alkali Rotfärbung statt, mit Lackmus erfolgt der Umschlag bei Zusatz von 2 Mol. Die Neutralisationswärmen bei Zusatz von 1—3 Mol. Alkali sind kleiner als die der m- u. p-Oxybenzoësäure. Lösungswärme der wasserfreien Säure: —5,82 Cal. Neutralisationswärme des Mononatriumsalzes:

$$C_7H_6O_4 \text{ (fest)} + NaOH \text{ (fest)} = C_7H_5O_4Na \text{ (fest)} + H_2O \text{ (fest)} \ldots\ldots +17{,}69 \text{ Cal.}$$

Der Vergleich dieser Bildungswärme mit der des Na-Salzes der Benzoësäure, o-, m- und p-Oxybenzoësäure ergiebt, daſs die entsprechenden Werte fast identisch sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 331—33. 5/5.) HESSE.

T. Klobb, *Einwirkung von Phenylisocyanat und Anilin auf einige γ-Ketonsäuren.* Beim Erhitzen von Tolylbutanonsäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, mit der theoretischen Menge Phenylisocyanat auf 200° bis zum Aufhören der Entw. von CO_2 entsteht die *Verbindung* $C_{34}H_{30}N_2O_2$, goldgelbe Nadeln, F. 204°, ein Polymeres des Pyrrolons, $C_{17}H_{15}NO$, u. das Anilid der S., weiſse Blättchen, F. 147°. — Behandelt man *Triphenylbutanonsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$, mit 2 Mol. Phenylisocyanat bei 100°, so verwandelt es sich in *Triphenylbutenolid*, $C_6H_5 \cdot C:CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot O$, welches schon von JAPP u. KLINGEMANN (1890) dargestellt wurde. Erhitzt man 12 g Triphenylbutanonsäure mit 3,4 g Anilin 6 Stunden lang auf 180—200° (Rohr), so bildet sich *Tetraphenylpyrrolon-1,3,3,5*, $C_6H_5 \cdot C:CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5$, klinorhombische Prismen (aus Bzl.), F. 115°, welche mit 1 Mol. Bzl. krystallisieren. Aus A. wird die Verb. in hexagonalen Prismen, F. 123—124°, erhalten. Das Tetraphenyl-

pyrrolon entsteht auch bei der direkten Einw. von Anilin auf Triphenylbutenolid. Die Ggw. der zwei C_6H_5-Gruppen in der Stellung 3,3 begünstigt also die Ringschließsung.

Die *Diphenacylessigsäure*, $(C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2H$, giebt, mit Phenylisocyanat vorsichtig erhitzt ein Anhydrid, nämlich das *Lakton*, $C_{18}H_{14}O_3$ der Formel I., F. 162°, welches bei Einw. von KOH in die Diphenacylessigsäure zurückverwandelt wird. Läßt man Anilin auf Diphenacylessigsäure einwirken, so entsteht das *1,5-Diphenyl-3-phenacylpyrrolon* (II.), F. 140°. Bei anderen Operationen wurde ein rotgefärbtes

$$\text{I.}\quad C_6H_5\cdot C:CH\cdot \overset{CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5}{\overset{|}{C}H}\cdot CO\cdot O \qquad\qquad \text{II.}\quad C_6H_5\cdot C:CH\cdot \overset{CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5}{\overset{|}{C}H}\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_5$$

Polymeres des 1,5-Diphenyl-3-phenacylpyrrolons, $C_{48}H_{38}O_4N_2$, erhalten, welches sich beim Umkrystallisieren aus A. in eine farblose, sauer reagierende Verb., F. 280°, verwandelt. Die Unters. dieses Prod. ist noch nicht beendigt.

Aus seiner Arbeit zieht Vf. folgende Schlußfolgerungen: Einige γ-Ketonsäuren verwandeln sich bei Einw. von Phenylisocyanat in Säureanhydride, Anilide u. Pyrrolone. Ist das Säureanhydrid ein Lakton, so reagiert dasselbe nicht auf Carbanilid, man muß dann Anilin anwenden. Enthalten die SS. zwei nicht substituierte CH_2-Gruppen, so entstehen außerdem noch gefärbte Polymere der Pyrrolone. (C. r. d. l'Acad. d. sciences **130**. 1254—56. [7/5.*] Nancy. Ecole supér. de Pharm.) HESSE.

Rudolf Fittig, *Über isomere Phenylparakonsäuren.* Wie der Vf. LIEBIG's Ann. **305**. 39. Anm. (C. **99**. I. 732) angegeben hat, wird die *Phenylatikonsäure* durch Brom in direktem Sonnenlicht in die Phenylitakonsäure, im zerstreuten Tageslicht, sowie in Chlf. + Ä. und speziell in wss. Lsg. dagegen in eine Bromlaktonsäure verwandelt. Letztere giebt, in saurer oder alkal. Lsg. mit Na-Amalgam reduziert, ein Gemisch von gewöhnlicher *Phenylparakonsäure* mit einer isomeren, *Isophenylparakonsäure* genannten Verb. Durchsichtige, wasserfreie Krystalle, F. 168°; weit schwerer l., als die isomere S., und deshalb von dieser, z. B. durch Ä., leicht trennbar. — Da sich auch die neue S. als einbasische Laktonsäure erwies und voraussichtlich wie die gewöhnliche Phenylparakonsäure, deren Zerlegung in die optischaktiven Komponenten mittels Strychnin neuerdings gelungen ist, spaltbar sein wird, so muß die einfach konstituierte Verb. $\underset{O\text{———————}CO}{C_6H_5\cdot CH\cdot CH(COOH)\cdot CH_2}$ in sechs verschiedenen Formen existieren. Bemerkenswert erscheint, daß die durch die zwei asymm. C-Atome hervorgerufene Isomerie, wegen der Festlegung des Laktonringes, zugleich eine *cis-trans*-Isomerie sein würde. (Über einen ähnlichen Fall vergl. BAEYER, VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1958; C. **97**. II. 857.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1294—95. 14/5. [30/4.] Straßburg i. E.) STELZNER.

Ch. Moureu und **R. Delange**, *Über das Acetylphenylacetylen und das Benzoylphenylacetylen.* Vff. bestätigen die von NEF (LIEBIG's Ann. **308**. 264; C. **99**. II. 933) beobachteten Rkk. dieser beiden Körper u. teilen noch mit, daß Acetylphenylacetylen, $C_6H_5\cdot C:C\cdot CO\cdot CH_3$, beim Kochen mit wss. KOH in Phenylacetylen und Essigsäure gespalten wird. Benzoylphenylacetylen, $C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot C_6H_5$, giebt beim Kochen mit wss. KOH Acetophenon und Benzoësäure. Ein Teil des Benzoylphenylacetylens bleibt auch nach 6stündigem Kochen noch unverändert. Alkoh. KOH zers. Acetylphenylacetylen vollständig und wirkt auf Benzoylphenylacetylen schneller spaltend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1259—61. [7/5.*].) HESSE.

M. Kerschbaum, *Berichtigung*. In der Abhandlung von TIEMANN-KERSCHBAUM über die beiden raumisomeren Formen des Citrals (S. 1023) rührt die auf (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**) S. 878 unter 2. zitierte Abhandlung von BOUVEAULT her. Dieser erkennt zwar mit TIEMANN die Existenz der beiden *Citralsemicarbazone* vom F. 164° und 171° an und giebt auch zu, dafs das bei 135° schm. Semicarbazon ein Gemisch dieser beiden Formen ist, neigt aber trotzdem der Ansicht zu, dafs die Isomerie der beiden Citrale auf Strukturisomerie beruhen dürfte. — BARBIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 635; C. **96**. II. 341) dagegen führt die Verschiedenheit der Citrale auf Stereoisomerie zurück, beharrt aber bei seiner früheren Angabe: 135° und 171° als FF. der beiden Semicarbazone, ohne die Arbeit TIEMANN's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 115; C. **99**. I. 492) zu zitieren, in welcher diese Angabe als irrtümlich erwiesen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1420. 14/5. [17/4.] Lab. der Firma HAARMANN & REIMER. Holzminden.) STELZNER.

V. Auger, *Über das Diphenylmethanoloxyd*. Kocht man Bromdiphenylmethan mit W., so entsteht ein Gemenge von Benzhydrol und Benzhydroloxyd. Behandelt man eine Lsg. von Bromdiphenylmethan in Lg., Bzl. oder CS_2 mit Zinkoxyd, so entsteht das Diphenylmethanoloxyd nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5)_2CHBr + ZnO = ZnBr_2 + O[CH(C_6H_5)_2]_2.$$

Beim Kochen mit H_2SO_4 bleibt dieses Oxyd unverändert, mit Acetylchlorid entsteht bei 100° und bei 160° ein Gemenge von Chlordiphenylmethan und Benzhydrolacetat. Bei Einwirkung von HCl bei 160° wird das Oxyd in das Chlorid verwandelt, welches beim Kochen mit W. wieder ein Gemenge des Oxyds mit Benzhydrol liefert. Aus diesen Thatsachen folgert der Verfasser, dafs die von THÖRNER und ZINCKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1398) angenommene Rk., auf Grund deren sie eine andere Formel für das Benzhydrol annehmen, nicht stattfindet. Die Erklärung für den Irrtum von THÖRNER und ZINCKE kann vielleicht darin liegen, dafs beim Behandeln von Diphenylmethanoloxyd mit Acetylchlorid des Handels, welches PCl_3 enthält, in wechselnden Mengen eine phosphorhaltige Substanz, F. 204 bis 211°, von nicht konstanter Zus. entsteht. Für das Benzhydroloxyd mufs also die von LINNEMANN, ZAGUMENI, FRIEDEL u. BALSOHN aufgestellte Formel bestehen bleiben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 336—38. 5/5.) HESSE.

Hans Meyer, *Über Tetrabromphenolphtaleïn*. Läfst man Hydroxylaminchlorhydrat in alkal. oder neutraler alkoh.-wss. Lsg. auf das Oxim des Tetrabromphenolphtaleïns (FRIEDLÄNDER und STANGE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2260; C. **93**. II. 816), resp. 2—3 Mol. salzs. Hydroxylamins auf letzteres selbst (1 Mol.) einwirken, so entsteht eine Verb. $C_{14}H_7O_3NBr_2$, farblose, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln (aus A., Chlf., Eg.), unl. in W., ll. in kohlensaurem und ätzendem Alkali, wl. in Ä., Chlf. u. Eg. Da die Substanz bei mehrstündigem Kochen mit konz. HCl unter Zusatz von A. in Phtalsäure und Dibromamidophenol gespalten wird, ist sie als *Dibrom-p-oxyphtalanil* anzusprechen, das sich synthetisch durch Bromieren des Kondensationsprod. aus äquimolekularen Mengen p-Amidophenol u. Phtalsäureanhydrid mit 4 At. Brom in Eg.-Lsg. erhalten läfst. Mit der vom Vf. für das Oxim gegebenen Formel $C_6H_4\!<\!{CO\cdot C_6H_2Br_2OH \atop C(NOH)C_6H_2Br_2OH}$ ist dies Verhalten wohl vereinbar. (Monatshefte f. Chemie **21**. 263—66. 8/5. [8/3.*] Prag. Univ.-Lab.) HELLE.

Frédéric Reverdin und **Pierre Crépieux**, *Notiz über das 1,4-Chlornaphtylamin*, $C_{10}H_{16}ClNH_2$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 339—40. 5/5. — C. **1900**. I. 815.) HESSE.

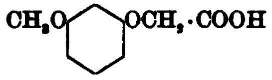
Pio Marfori, *Chemische und pharmakologische Untersuchungen über die Oxymethylanthrachinone.* (I. Mitteilung.) Vgl. A. Tschirch: „Die Oxymethylanthrachinone und ihre Bedeutung für einige organische Abführmittel" (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 8. 174 u. Schweiz. Wchschr. Pharm. **36**. 237; C. **98**. II. 211. 303). I. Chrysophansäure (Dioxymethylanthrachinon). In den verschiedenen Drogen (Rhabarber, Cascara sagrada etc.) sind offenbar verschiedene Isomere der Chrysophansäure, $C_{15}H_{10}O_4$, F. 162°, bezw. 178° enthalten. Auch scheinen bei der Oxydation aus Chrysarobin sich verschiedene Isomere dieser S., F. 162°, bezw. 191°, zu bilden. — II. Bereitung der Chrysophansäure aus Chrysarobin. Durch eine Lsg. von 100 g Chrysarobin in 4 l einer 10%ig. alkoh. KOH-Lsg. wurde 6 Tage lang ein Luftstrom geleitet, die Fl. mit 10%ig. HCl angesäuert, der abgeschiedene Nd. abfiltriert, mit W. gewaschen, und die getrocknete dunkle M. mit Lg. extrahiert. Der Abdampfrückstand wurde schliefslich nach dem Umkrystallisieren aus Bzn. und A. in kleinen gelben Nadeln erhalten, die noch durch Behandlung mit K_2CO_3 von etwa entstandenem Emodin und Rheïn befreit wurden. Die durch Sublimation u. wiederholtes Umkrystallisieren gereinigte *Chrysophansäure*, F. 162—163°, bildet goldgelbe, rhomboëdrische Täfelchen, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., fast unl. in k. NH_3 und in Alkalicarbonaten, l. in Alkalien u. in H_2SO_4. Ihre Lsgg. in Alkalien werden durch Kalk, Baryt und Bleisalze rot gefällt. Neben dieser reinen S. erhielt Vf. bei der Oxydation durch Sublimation des Rohprod. zwei nicht näher untersuchte, gelb, bezw. rot gefärbte *Körper*, F. 160—175° u. F. 180—184°. — III. Biologische Wirkung der Chrysophansäure, F. 162—163°. Diesbezügliche Verss. mit Fröschen, Hunden und Menschen verliefen negativ. Danach ist die reine Chrysophansäure, auch in grofsen Dosen, ganz unschädlich für den Organismus; sie zeigt keine purgative Wirkung, und ist daher in dieser Beziehung ihre Ggw. in den Drogen ohne jede Bedeutung. In einem Anhang berichtet Vf. noch über ein nur durch Umkrystallisieren aus Bzn. und A. gereinigtes *Oxydationsprodukt* aus *Chrysarobin*, F. 162—187°, ein gelbes Pulver, das aus einem Gemisch verschiedener Isomerer zu bestehen scheint. Dasselbe zeigte energische purgative Wirkungen, während dieselben dem Chrysarobin selbst völlig abgehen. (Annali Farmacoterapia e Chim. **1900**. 85—95. März. Padua. Pharmakolog. Univ.-Inst.) Roth.

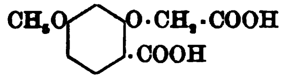
A. W. Gilbody, W. H. Perkin jun. und J. Yates, *Über Brasilin.* IV. In einer früheren Veröffentlichung (Proceedings Chem. Soc. **15**. 27; C. **99**. I. 750) ist gezeigt worden, dafs Trimethylbrasilin, $OH\cdot C_{16}H_{10}O(OCH_3)_3$, bei der Oxydation mit Chromsäure in *Trimethylbrasilon*, $OH\cdot C_{16}H_8O_2\cdot(OCH_3)_3$, übergeht, und dafs diese Substanz beim Erhitzen W. verliert unter Bildung von *Dehydrotrimethylbrasilon*, $OH\cdot C_{16}H_6O(OCH_3)_3$, einer Verb., die ein Acetylderivat liefert, das augenscheinlich identisch ist mit der Acetylverb., die Herzig (Monatshefte f. Chemie **16**. 913; C. **96**. I. 711) durch Oxydation von Acetyltrimethylbrasilin erhielt. Jetzt finden die Vff., dafs Trimethylbrasilon bei der Behandlung mit Phenylhydrazin zu einer *Verbindung* $C_{19}H_{18}O_4$ reduziert wird. Diese hat den F. 173° und ist l. in Salpetersäure und anderen konzentrierten Mineralsäuren mit purpurner oder orangeroter Farbe.

Wird Trimethylbrasilin mit Kaliumpermanganat oxydiert, so entstehen unter verschiedenen Bedingungen verschiedene Substanzen, die im Folgenden beschrieben werden.

1. Eine zweibasische *Säure*, $C_{10}H_{10}O_6$, F. 175°. Diese S. enthält eine Methoxylgruppe und leitet sich ab von dem Resorcinteil des Brasilinmoleküls, da sie beim Schmelzen mit Kali eine Substanz liefert, die mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung giebt. Erhitzt man diese S. mit W. auf 200°, so wird sie zers. unter Eliminierung von CO_2 und B. einer einbasischen *Säure*, $C_9H_{10}O_4$, vom F. 119°, für die durch Synthese die Formel I. bewiesen ist. Zu dieser Synthese der S., für die der

Name *Methylresorcinessigsäure* vorgeschlagen wird, wird reines Methylresorcin, $CH_3O \cdot C_6H_4OH$, mit Natriumäthylat und Bromessigester behandelt und auf diese Weise *Methylresorcinessigsäureäthylester*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_2 \cdot COOC_2H_5$, erhalten. Dickes, farbloses Öl vom Kp_{25}. 182°. Er lieferte bei der Hydrolyse die entsprechende S. vom F. 119°, die mit der, wie oben erwähnt, aus Brasilin erhaltenen völlig identisch ist. Da Brasilin unter anderen Bedingungen (s. unten und in der am Anfang zitierten Arbeit) p-Methoxysalicylsäure liefert, folgt, daſs die S. $C_{10}H_{10}O_6$ *Methylcarboxylresorcylessigsäure* von der Formel II. sein muſs.

I. 

II. 

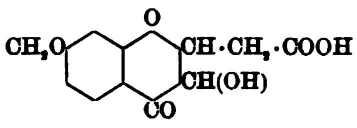
2. Eine einbasische *Säure*, $C_{10}H_8O_2(OCH_3)COOH$, vom F. 129,5°, die in der anfangs zitierten Arbeit schon erwähnt ist. Diese S. verliert bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure bei 80° W. und wird übergeführt in eine Säure $C_{12}H_{10}O_5$ vom F. 196° und liefert bei der Oxydation mit Permanganat p-Methoxysalicylsäure. Die erstere S. hat daher wahrscheinlich die Konstitution III.

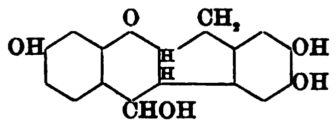
3. Eine Säure, die swl. in W. ist und den F. 280° hat. Diese *Säure* hat die Zus. $C_{19}H_{18}O_9$. Sie liefert ein Silbersalz, $C_{17}H_{16}O_5(COOAg)_2$, und einen *Dimethylester*, $C_{17}H_{16}O_5(COOCH_3)_2$, vom F. 110° und ist daher zweibasisch. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie eine Substanz, die in W. l. ist und mit Eisenchlorid intensive Rk. giebt. Sie bildet kein Oxim und wird durch Reduktion mit Natriumamalgam in eine *Säure*, $C_{17}H_{18}O_4(COOH)_2$, übergeführt, die bei 227° schmilzt. Wird die S. $C_{17}H_{16}O_5(COOH)_2$ mit alkoh. Kalilauge auf 140° erhitzt, so wird sie zers. unter B. einer neutralen Substanz, deren Analyse besser auf $C_{17}H_{20}O_5$, als auf $C_{17}H_{18}O_5$ stimmt. Es ist daher wahrscheinlich, daſs neben der Eliminierung von CO_2 auch Reduktion stattgefunden hat. Die *Verbindung* $C_{17}H_{20}O_5$ krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 140° und scheint ein Lakton zu sein.

4. Eine *Säure*, die wl. in W. ist und bei 214—215° unter lebhafter Zers. schm. Nach dem Schmelzen mit Kali giebt sie mit Eisenchlorid ebenfalls intensive Rk. Eine ausgeführte Analyse deutet auf die Formel $C_{18}H_{14}O_8$.

5. Metahemipinsäure.

Die hier und früher beschriebenen Resultate und besonders die Isolierung der Methylcarboxylresorcylessigsäure und der Metahemipinsäure aus den Oxydations-

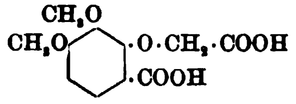
III. 

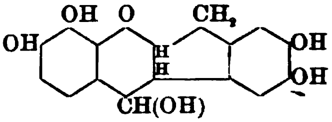
IV. 

prodd. des Brasilins machen es höchstwahrscheinlich, daſs Brasilin die Konstitutionsformel IV. hat. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 105—7. 9/5.) Posner.

W. H. Perkin jr. und **J. Yates**, *Über Hämatoxylin.* Wenn *Tetramethylhämatoxylin*, $OH \cdot C_{16}H_9O(OCH_3)_4$, mit Kaliumpermanganat oxydiert wird, so entstehen unter verschiedenen Bedingungen folgende Substanzen: 1. m-Hemipinsäure, die durch Analyse und Überführung in das charakteristische Äthylimid vom F. 230° identifiziert wurde. Die B. dieser S. bei der Oxydation von Tetramethylhämatoxylin durch Chromsäure ist schon früher beobachtet worden. 2. Eine *Säure*, $C_{18}H_{18}O_6(COOH)_2$, vom F. 180°, welche offenbar mit der S. $C_{17}H_{16}O_5(COOH)_2$ korrespondiert, die aus Trimethylbrasilin entsteht (siehe vorstehendes Referat). Sie liefert ein Silbersalz, $C_{18}H_{18}O_6(COOAg)_2$, und ist daher zweibasisch. Lösl. in konz. Schwefelsäure mit

karmoisinroter Farbe. Wird durch Reduktion mit Natriumamalgam in eine *Säure*, $C_{18}H_{18}O_6(COOH)_2$, vom F. 194° übergeführt. 3. Eine *Säure*, $C_{11}H_{12}O_7$, vom F. 214°. Liefert beim Schmelzen mit Kali eine Substanz, die mit Eisenchlorid Pyrogallol-Rk. färbt. Giebt ein Silbersalz, $C_{11}H_{10}Ag_2O_7$, und ist daher zweibasisch. Sie enthält zwei Methoxylgruppen und giebt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° Pyrogallol. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid liefert sie ein Anhydrid, $C_{11}H_{10}O_6$, vom F. 154°. Sie hat demnach die Konstitution I. und korrespondiert mit der

I. 

II. 

Methylcarboxylresorcylsäure, die aus Brasilin entsteht. Die B. dieser S. und der m-Hemipinsäure aus Hämatoxylin macht für dieses die Konstitution II. wahrscheinlich. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 107—28. 9/5.) Posner.

J. J. Hazewinkel, *Das Indikan, dessen Spaltung* (*Indoxyl und Dextrose*), *das dabei wirkende Enzym* (*Analogon des Emulsins*). Wird der Saft der Blätter von Indigofera leptostachya unter Verhinderung von enzymatischen Nebenwirkungen (z. B. durch Kochen oder unter Zusatz von Enzymgiften) gewonnen, so enthält er eine Substanz, welche auf folgende Weise Indigo liefern kann: 1. Durch Versetzen mit Oxydationsmitteln ($FeCl_3$) in mineralsaurer Lsg. — 2. Durch Einw. eines in der Indigofera vorkommenden Enzyms. — 3. Durch Einw. eines fremden Enzyms, z. B. Emulsin. — 4. Durch Bakterien. Das in den Blättern der Indigofera vorkommende Enzym „*Indimulsin*" kann in der Weise gewonnen werden, dafs man dieselben mit A. wiederholt auspreſst u. den Rückstand mit 10%iger NaCl-Lsg. oder mit Glycerin, worin das Enzym zl. ist, digeriert. Das Indimulsin ist unter 5° unwirksam, durch Erhitzen in trockenem Zustande auf 125° oder in Lsg. auf ca. 90° wird es zerstört. Gröfsere Mengen A. (25%), $CuSO_4$, $(CH_3COO)_2Pb$ oder 0,25% $HgCl_2$ heben seine Wirkung auf. Die B. von Indigo aus dem Blätterextrakt wird begünstigt, wenn man die Fl. schwach alkalisch hält und Luft durchleitet, bei Durchleiten von CO_2 bleibt sie aus.

Der Körper, aus welchem sich bei der Gärung der Indigo bildet, das *Indikan*, läfst sich der wss. Lsg. völlig durch Ausschütteln mit Ä. oder Chlf. entziehen und mittels eines starken Luftstromes ohne erhebliche Zers. zur Sirupkonsistenz eindampfen. Dasselbe ist ein Glucosid, denn bei der Spaltung durch *Emulsin* oder *Indimulsin* findet B. von Substanzen statt, welche Fehling'sche Lsg. reduzieren, und beim Behandeln mit SS. entsteht Dextrose. Das zweite Spaltungsprodukt des Indikans bei der Gärung ist nicht, wie bisher angenommen wurde, Indigweifs, sondern *Indoxyl*. Es ist wie dieses l. in SS., W., Ä. und Chlf., bildet in alkal. Lsg. an der Luft, in saurer durch Oxydationsmittel Indigo, bildet in alkal. wie saurer Lsg. bei Abschlufs der Luft rote, in A. u. Ä. l. Prodd. u. liefert mit Isatin Benzaldehyd und Brenztraubensäure die betreffenden Indogenide. Interessant ist, das sowohl das natürliche wie das künstliche Indoxyl durch Bestandteile der Indigoferablätter, welche durch verd. A. ausgezogen werden können, derart verändert werden, dafs sie bei der Oxydation keinen Indigo mehr zu liefern vermögen.

Während der Fermentation, wie sie in der Praxis ausgeführt wird, geht kein Indikan in Lsg. Die Rk. der Fl. ist anfangs schwach sauer, nach der Oxydation alkalisch. Es erklärt sich das daraus, dafs das Indoxyl anfangs an Basen gebunden war, welche nach Überführung des Indoxyls in den völlig indifferenten Indigo frei werden. Es ist nun auch erklärlich, warum bei der Indigogärung, speziell beim

alkal. und beim Warmwasserverf., so große Mengen Indigrot gebildet werden. (Chem.-Ztg. **24.** 409—11. 12/5. Versiegeltes Schreiben vom 13/2. 1899. Indigoversuchsstation Klaten-Java.) MUHLERT.

J. **Ville** und Ch. **Astre**, *Neue Halogenquecksilberderivate des Antipyrins.* Den früher (S. 914) beschriebenen Chlorverbb. analoge Brom- und Jodderivate werden in folgender Weise dargestellt: 18 g $HgBr_2$ und 27 g KBr werden in 300 ccm W. gel., eine Lsg. von 30 g Antipyrin in 300 ccm W. zugefügt u. das Gemisch mit 10%iger Essigsäure bis zur Fällung versetzt. Der Nd. ist die *Verbindung*, $(C_{11}H_{12}ON_2)\cdot HgBr_2\cdot HBr$, rhombische Tafeln, F. 115—116°, fast unl. in Ä. und Bzl., ll. in W., l. in A. und Chlf., wss. Lsg. giebt mit H_2S einen schwarzen Nd. — Die in entsprechender Weise dargestellte *Verbindung* $(C_{11}H_{12}ON_2)HgJ_2\cdot HJ$, krystallisiert in rhombischen Tafeln oder Blättchen, F. 119—120°, fast unl. in Ä. und Bzl., swl. in W., l. in A. und Chlf. Die beschriebenen Verbb. haben eine analoge Konstitution wie die entsprechenden Chlorverbb. (l. c.). (C. r. d. l'Acad. des sciences **130.** 1256—58. [7/5.*].) HESSE.

Ettore Molinari, *Umwandlung von Pyrocinchonsäureanhydrid in die fumaroide Form der Pyrocinchonsäure.* KÖRNER und MENOZZI (Gaz. chim. ital. **11.** 258; Ber. Dtsch. chem. Ges. **14.** Ref. 2239) haben nachgewiesen, daß bei der Behandlung mit Jodmethyl und KOH *α*-Aminosäuren relativ beständige Betaïne, *β*-Aminosäuren dagegen als Spaltungsprodd. unbeständiger Betaïne stickstofffreie ungesättigte SS. ergeben. So entsteht z. B. aus *α*- u. *β*-Alanin Akrylsäure, aus *α*-Amino-*n*-buttersäure *α*-Crotonsäure etc. Dieselben Forscher fanden dann später, daß die Rk. umkehrbar ist, d. h. daß die Ester ungesättigter SS. Ammoniak anlagern unter B. von gesättigten Aminosäuren; so entsteht z. B. Asparaginsäure aus Fumar- u. Maleïnsäureester, *β*-Alanin aus Akrylsäureester etc. Der Prozeß verläuft analog, wenn das NH_3 durch Methyl-, Dimethyl- oder Benzylamin ersetzt wird. Von den beiden möglichen, stereoisomeren, ungesättigten SS. entsteht bei jener Rk. immer die fumaroide Form; da aber andererseits die gesättigte Aminosäure aus beiden ungesättigten stereoisomeren SS. hervorgeht, so ist hier eine Methode gegeben, die malenoide Form ungesättigter SS. in die fumaroide umzuwandeln.

Der Vf. hat bereits im Jahre 1894 begonnen, auf Grund dieser Thatsachen, das Dimethylmaleïnsäureanhydrid in Dimethylfumarsäure überzuführen. Die Existenz letzterer S. war von BISCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23.** 620; C. **90.** I. 750) geleugnet, vom Vf. auf Grund seiner motochemischen Betrachtungen (Gaz. chim. ital. **23.** 647; Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** Ref. 797; J. pr. Chem. **48.** 113; C. **93.** II. 559) jedoch vorausgesagt worden. — Die Verss. des Vf.'s, die in einigen Punkten noch nicht abgeschlossen sind, haben im positiven Sinne entschieden; die Mitteilung der bisher erhaltenen Resultate erfolgt schon jetzt, da inzwischen FITTIG und KETTNER (LIEBIG's Ann. **304.** 166; C. **99.** I. 667) die gleiche, jedoch als *β-Methylitaconsäure* aufgefaßte Säure durch Kochen von Pyrocinchonsäureanhydrid mit NaOH, neben *β*-Methylmesaconsäure, erhalten haben.

Das *Pyrocinchonsäure-(Dimethylmaleïnsäure-)anhydrid* (I) stellte der Vf. nach MICHAEL u. TISSOT (J. pr. Chem. **46.** 298; C. **92.** II. 865) durch Umwandlung des Methylacetessigesters in das Nitril, Verseifung des letzteren durch Salzsäure und Destillation der erhaltenen Dimethyläpfelsäure im Vakuum her. Günstigste Ausbeute: 100 g Anhydrid aus 1 kg Ester. Die in Tafeln von F. 96° krystallisierende Substanz erwies sich nach der kryoskopischen Methode als monomolekular. Durch Auflösen in der berechneten Menge Alkali und Fällen mit $AgNO_3$ wurde pyrocinchonsaures Ag bereitet; dieses gab durch 8stündiges gelindes Erwärmen mit CH_3J, bezw. C_2H_5J den *Pyrocinchonsäuredimethylester* u. *-diäthylester*, stark lichtbrechende, in W. unl., in Ä., Methyl- u. Äthyl-A. sll. Fll. Dimethylester: Kp. 219°; D_0°. 1,1256.

— Diäthylester, Kp. 237°. — Mit bei 0° gesättigtem, methyl-, bezw. äthylalkoh. Ammoniak bei 100—105° gaben die beiden Ester bei 24-, bezw. 40stündiger Einw. das *Aminodimethylbernsteinsäureimid* (II); prismatische Krystalle aus A.; Nadeln aus 1 Tl. W.; F. 168°; sll. in W., weniger in Methyl- u. Äthyl-A.; fast unl. in Ä.

I. $\begin{matrix} H_3C\cdot C\cdot CO \\ H_3C\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO \end{matrix}\!>\!O$ II. $\begin{matrix} H_3C\cdot C(NH_2)\cdot CO \\ H_3C\cdot \overset{|}{C}H\text{——}CO \end{matrix}\!>\!NH$ III. $\begin{matrix} H_3C\cdot C\cdot CO\cdot NH_2 \\ NH_2\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$

— In den Mutterlaugen fand sich das *fumaroide Pyrocinchonsäurediamid* (III); Krystalle aus W., die bei 205° erweichen und bei 215° schm.; sll. in A. — Die Verseifung des Imids II mit Barytwasser lieferte das Ba-Salz der Aminodimethylbernsteinsäure (IV), aus welchem Schwefelsäure das *Aminodimethylbernsteinsäureanhydrid* (V) abschied; monokline Prismen (Artini) aus wenig W.; F. 164—165°; sll. in W.,

IV. $\begin{matrix} H_3C\cdot C(NH_2)\cdot CO \\ H_3C\cdot \overset{|}{C}H\text{——}CO \end{matrix}\!>\!Ba$ V. $\begin{matrix} H_3C\cdot C(NH_2)\cdot CO \\ H_3C\cdot \overset{|}{C}H\text{——}CO \end{matrix}\!>\!O$ VIII. $\begin{matrix} H_3C\cdot C\cdot CO \\ H_3C\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO \end{matrix}\!>\!NH$

weniger in Methyl- und Äthylalkohol; unl. in Ä. — Kocht man diese Verb. längere Zeit mit W., so entsteht eine auch in den bei der Darst. des Imids abfallenden Mutterlaugen vorhandene N-haltige Verb., die bei 330° noch nicht schm., in A. u. Ä. unl., in W. swl. u. in Salzsäure ll. ist, und wahrscheinlich die noch unbekannte *Dimethylaminobernsteinsäure*, $HOOC\cdot CH(CH_3)\cdot C(NH_2)(CH_3)\cdot COOH$, darstellt. — Digeriert man das Anhydrid V mit der äquivalenten Menge Barytwasser, so geht es in ein *Ba-Salz*, $C_{12}H_{18}O_7Ba$, sehr wahrscheinlich der Konstitution VI, über; weiße krystallin. M.; zers. sich bei 140°. — Aus den Mutterlaugen des Aminodimethylbernsteinsäureanhydrids scheidet sich allmählich eine N-haltige, noch nicht analysierte Verb. ab, Krystalle aus W.; F. 175°. — Engt man die bei der Darst. des Imids II erhaltene Mutterlauge stark ein, so erstarrt sie zu einer öldurchtränkten krystallin. M.; nach wiederholtem Umkrystallisieren wurden aus dieser farblose Krystallwarzen erhalten, die bei 155° erweichen, bei 161° schm. u. das *malenoide Pyrocinchonsäurediamid* (VII) sind. Bei der Verseifung mit Barytwasser spaltet dieses Diamid nur

VI. $\begin{matrix} CH_3\cdot CH\text{——}CO\text{——}O\text{——}CO\text{——}HC\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot \overset{|}{C}(NH_2)\cdot CO\cdot O\cdot Ba\cdot O\cdot CO\cdot (NH_2)\overset{|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$ VII. $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot CO\cdot NH_2 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$

die Hälfte des zu erwartenden NH_3 ab unter B. eines N-haltigen und eines N-freien Körpers. — In den nach dem Abtrennen des Diamids zurückbleibenden Mutterlaugen fand sich schließlich noch das *Pyrocinchonsäureimid* (VIII), das Weidel u. Brix (Monatshefte f. Chemie 3. 610) aus dem Anhydrid und alkoh. NH_3 bei 100° erhalten haben; längliche Tafeln von phenolartigem Geruch aus W., die bei 118 bis 119° schm. und in seidenglänzenden flachen Nadeln sublimieren; ll. in A., weniger in Ä. u. W. — Die Verb., die sowohl nach der kryoskopischen wie nach der Siedemethode auf das einfache Mol.-Gew. stimmende Zahlen gab, lieferte beim Kochen mit Barytwasser nur die Hälfte ihres Stickstoffes als NH_3; entfernt man aus dem Verseifungsprod. das Ba durch Schwefelsäure und äthert das Filtrat mehrmals aus, so geht in das Solvens eine N-freie Substanz über, die aus W. in zu Warzen vereinigten Prismen vom F. 151—152° krystallisiert. Die Analyse gab die für eine *fumaroide Pyrocinchonsäure* verlangten Zahlen; Fittig und Kettner haben l. c. für ihre β-Methylitakonsäure den gleichen F. gefunden. — Die bei der Verseifung entstehende N-haltige Substanz schm. bei 175° unter Gasentw. und ist vielleicht identisch mit dem aus den Mutterlaugen des Aminodimethylbernsteinsäureanhydrids

auskrystallisierenden, weiter oben erwähnten Körper von gleichem F. — Als das Anhydrid V mit CH_3J und KOH unter Luftabschluſs gekocht wurde, entstand ein sll. und deshalb von dem gleichzeitig sich bildenden KJ und Tetramethylammoniumjodid schwer zu trennendes K-Salz; dieses lieferte beim Zers. mit SS. eine gegen 150° schm. krystallin. M., in welcher die erwartete fumaroide Pyrocinchonsäure ebenfalls vorzuliegen scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1408—19. 14/5. [Februar.] Organ.-chem. Labor. der Ackerbauschule. Mailand. — Roochette. [Schio, Italien].) STELZNER.

Physiologische Chemie.

M. Greshoff, *Phytochemische Studien.* I. *Über die Verbreitung der Alkaloide in der Familie der Kompositen.* Vf. konnte in folgenden Geschlechtern aus der Familie der Kompositen, in denen bisher das Vorhandensein von Alkaloiden nicht bekannt war, Alkaloide nachweisen, und zwar meist in den Samen der Pflanzen: Actinomeris alternifolia DC., Ambrosia maritima und artemisioides, Andryala ragusina L., Buphtalmum speciosum Schreb., Calendula maritima Guss., Carduus (Alfredia) cernua Cass., Carlina acaulis L., Catananche lutea L., Centaurea cyanus, C. involucrata, C. eriophora, C. austriaca, C. glastifolia (in den Blättern), Conyza macrophylla Bl. und C. Naudini Bonnet, Cosmos sulfureus Cav., Crepis (Endoptera) Dioscoridis DC.. Echinops Ritro L., Erigeron glabellus, Helianthus rigidus Desf., H. mollis Lam., H. decapetalus L., H. altissimus L., Hieracium bupleuroides Gmel., Hypochaeris arachnoides Poir., Lepachys columnaris Torr. et Gray, Madia elegans Don (Blätter), Madariopsis chilensis Nutt., Picris Sprengeriana Poir., P. echioides Gaertn., P. aculeata DC., Podolepsis chrysantha Endl., Rudbeckia laciniata L., Scorzonera (Podospermum) Jacquinianum Koch, Tagetes erecta, Tolpis barbata Biv., Verbesina (Ximenesia) encelioides Cav., Xanthocephalum gymnospermoides Benth. et Hook., Zinnia pauciflora L., Z. multiflora L., Zollikoferia elquiensis Hort. — Im ganzen sind nach Vf. von 150 daraufhin untersuchten Kompositenarten 50 alkaloidhaltig.

Das vom Vf. wie auch von KOBERT und VERSCHAFFELT näher untersuchte Alkaloid von Echinops Ritro, das „*Echinopsin*", $C_{11}H_9NO$, kommt in den Früchten dieser Pflanze in einer Menge von $\pm 0,5\%$ vor. Rhombische Krystalle, F. 152°, wl. in Ä., ll. in Chlf., in h. Bzl. und h. W. Giebt mit $FeCl_3$ blutrote Färbung. Analysiert wurden $C_{11}H_9NO \cdot HCl + 2aq.$, $(C_{11}H_9NO)_2 \cdot H_2SO_4 + 2aq.$ und $+ 8aq.$, $C_{11}H_9NO \cdot HNO_3 + 3aq.$, $(C_{11}H_9NO)_2 \cdot C_2O_4H_2 + 4aq.$, $(C_{11}H_9NO \cdot HJ)_2 + HgJ_2$. Die Giftwirkung ähnelt der einer Mischung von Strychnin und Brucin. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 137—46. Mai. Lab. d. Kolonialmuseums. Haarlem.) MUHLERT.

Rolly und **Saam**, *Über den Einfluſs des Ichthalbins auf den Stoffwechsel und die Darmthätigkeit der Kinder.* Die Vff. nahmen einen günstigen Einfluſs des Ichthalbins auf den Stickstoffwechsel wahr, ähnlich wie ihn sowohl ZÜLZER als HELMERS auf Grund ihrer Verss. aussprachen. — Die Herabminderung der Darmfäulnis wurde durch Ichthalbin ebenso prompt erreicht, wie durch Jodoform oder in anderem Sinne durch Calomel. (Münch. med. Wchschr. **47**. 460—63. Heidelberg.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

G. Leichmann und **S. v. Bazarewski**, *Über einige in reifen Käsen gefundene Milchsäurebakterien.* (Forts. v. S. 1137.) Die von Vff. aufgefundenen Bacillen weisen groſse Ähnlichkeit mit den von WEISS aus sauren Rübenschnitzeln isolierten Milch-

säure bildenden Stäbchenformen, Bakterium pabuli acidi I u. II, auf, namentlich in kultureller und morphologischer Hinsicht; sie verhielten sich aber verschieden in ihrem Verhalten bei verschiedenen Wärmegraden und den Zuckerarten gegenüber. Während die aus Käse gewonnenen Kulturstämme den Rohrzucker nicht oder nur in sehr geringem Maſse angreifen, sind die beiden aus Rübenschnitzeln stammenden Formen diese Zuckerart sehr energisch zu zersetzen im stande, u. zwar nach Weiss unter B. von Milchsäure. Bakt. pabuli acidi I Weiss bildet in Milchzuckerlsg. erheblich mehr S. als in Maltoselsg., Bakt. pabuli acidi II Weiss dagegen in Maltoselsg. mehr, als in Milchzuckerlsg. Demgemäſs bringt das erstere Bakterium sterile Milch rascher zum Gerinnen, als das zweite; beide aber koagulieren die Milch erheblich langsamer, als die Käsebakterien. An Stoffwechselprodd. bilden die beiden Rübenschnitzelbakterien in der Milch nach Weiss d-Milchsäure, Bakt. pabuli acidi II überdies noch etwas Essigsäure. Wenn man hiernach die beiden Schnitzelbakterien nicht mit Sicherheit untereinander u. noch weniger mit den Käsebakterien, die Vff. isoliert haben, zu identifizieren vermag, so kann es doch nicht zweifelhaft sein, daſs unter diesen Mikroben eine sehr enge Verwandtschaft besteht. (Schluſs folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 6. 281—85. 30/4. Milchw. chem. u. bakteriol. Lab. d. landw. Inst. Göttingen.) Proskauer.

Ottokar Laxa, *Bakteriologische Studien über die Produkte des normalen Zuckerfabriksbetriebes.* Zur Isolierung der *Mikroben aus den Diffusionssäften* wurde auſser Glycerinagar auch Rübensaftagar mit Erfolg verwendet. Die Diffusionssäfte weisen eine Unzahl von Bakterien auf, deren Ursprung teils im Erdboden, teils in dem verwendeten W. zu suchen ist. Die Arten der Bakterien aus den verschiedenen Fabriken sind ganz verschieden; vorwiegend sind sporenbildende Mikroben vorhanden. In einer Zuckerfabrik fand Vf. Kolonien einer Hefe in vorwiegender Menge vor, und eine Woche später zahlreiche Milchsäurebakterien. In einem anderen Falle isolierte Vf. das thermophile Clostridium gelatinosum, das er früher beschrieben hatte (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 362; C. 98. II. 53). Die Wucherung der Mikroben hört bereits bei 60—70° (mit Ausnahme vielleicht der Thermophilen) auf, wogegen die sporenbildenden diese Hitzegrade überdauern und nach Sinken derselben auf 30—40° wieder zu wuchern beginnen, indem sie den Zucker dabei zersetzen. Daraus geht hervor, daſs bei dem normalen Betriebe Verluste an Zucker nicht zu befürchten sind, weil die Säfte heiſs genug sind, und die Sporen den Zucker nicht beeinflussen, daſs dies aber eintritt, sobald bei einer Betriebsstörung die Säfte längere Zeit in der Diffusionsbatterie verweilen, und die Temperatur dabei gesunken ist.

Die aus den Pressen ausflieſsenden Säfte hat Vf. steril gefunden, wenn die Temperatur derselben nicht zu tief gesunken war; traf dies zu, so waren schon Clostridiumkeime vorhanden. — Der Dünnsaft enthielt verschiedene Organismen, namentlich Clostridium in solcher Menge, daſs es die Konkurrenz mit anderen Organismen bewältigte. Ebenso bildet die verd. Melasse für das Clostridium ein vorzügliches Nährmedium. Gleiche Resultate ergaben die den nachfolgenden Phasen des Betriebes entnommenen Prodd. Auſser Clostridium wurden vom Vf. in allen Prodd. konstant ein dem Heubacillus ähnliches Bakterium, Cladothrix und in den Sirupen auch noch Sarcinearten festgestellt. Alle diese Mikroben, und namentlich das Clostridium, können bei starker Wucherung durch Inversion Zuckerverluste verursachen.

Die in seiner früheren Abhandlung (l. c.) beschriebene Schaumgärung war, wie Vf. jetzt richtig stellt, eigentlich eine Schleimgärung. Die Schaumgärung braucht nicht das Prod. einer u. derselben Ursache zu sein. Es giebt thermogene Bakterien die bei ihrer Vermehrung Impulse zu weit reichenden Zerss. geben, bei denen Wärme entwickelt wird. In diesem Falle erzeugen die Bakterien Verbb., die sich energisch zu oxydieren vermögen, so daſs die dabei entwickelte Wärme eine Selbstentzündung

der Massen herbeiführen kann. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 286—95. 30/4. [20/1.] Prag. K. K. allg. Unters.-Anst. f. Lebensm. u. hyg. Inst. des Prof. KABRHEL.) PROSKAUER.

Napias, *Einwirkung des Milzbrandbacillus auf die Kohlehydrate.* Vf. stellte fest, dafs der Milzbrandbacillus Stärke- und Zuckerarten leicht angreift; er bildet aus ihnen eine fixe S. (Milchsäure) und eine flüchtige S., welche stets — ausgenommen in den allerersten Stadien der Kultur — Essigsäure ist. Sobald die kohlehydrathaltige Nahrung (Zucker) gering geworden ist oder aus schwer angreifbaren Substanzen (Stärke) besteht, bemächtigt sich das Bakterium der gebildeten Milchsäure und zers. diese in zwei Phasen: es entsteht als Rückstand zunächst Essigsäure, die dann weiter zerstört wird, so dafs die ganze Menge des Kohlenstoffs im Kohlehydratnährstoff schliefslich in CO_2 übergeführt wird. Was die proteolytischen und amylolytischen Eigenschaften des Milzbrandbacillus anlangt, so verhalten sich die virulente Form desselben und die Vaccins, die davon sich ableiten, umgekehrt: Die proteolytischen Eigenschaften ragen bei den virulenten Formen, die amylolytischen bei den abgeschwächten Kulturen vor. (Ann. Inst. Pasteur **14**. 232—47.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Paul Bohrisch und **Adolf Beythien**, *Über den Schmutzgehalt der Milch.* Vff. haben im Winter 40, im Sommer 39 Proben Milch aus Dresden, zu gleichen Teilen Früh- u. Abendmilch, auf den Schmutzgehalt untersucht. Sie benutzten das RENK'sche Verf. in der STUTZER'schen Abänderung. Der Hals einer 1 l Milch enthaltenden Flasche wurde mit einem Kindernutscher überzogen, in dessen abgeschnittenes Ende ein Reagensglas von dickem Glas befestigt u. die Flasche nach gutem Umschütteln 2 Stunden verkehrt stehen gelassen, so dafs sich der Schmutz in das Reagensglas absetzen konnte. Der Gummiüberzug wurde nunmehr durch einen Schraubenquetschhahn geschlossen, das Reagensglas abgenommen, sein Inhalt unter Dekantation mit W. gewaschen. Statt den Rückstand schliefslich auf gewogenem Filter zu sammeln, wuschen ihn die Vff. mit A. und Ä., spülten ihn mit etwas A. direkt in einen Porzellantiegel und wogen ihn in diesem. Mitgefallenes Caseïn ist dadurch zu entfernen, dafs man dazwischen einmal mit ammoniakalischem W. auswäscht.

Nur 3 Proben hatten einen 10 mg pro Liter übersteigenden Schmutzgehalt. Der durchschnittliche Schmutzgehalt der Winterproben war 6,3, der Sommerproben 2,6 mg, also günstig. Auch der nach THÖRNER bestimmte Säuregrad der Milch, im Durchschnitt 14—15, war zufriedenstellend. Gesetzmäfsige Beziehungen zwischen Säuregrad, Schmutzgehalt und Keimzahl haben sich nicht auffinden lassen. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 319—24. Mai. [13/2.] Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Dresden.) WOY.

Jos. Hanuš, *Einige Beiträge zur Frage des Ranzigwerdens der Butter.* Vf. folgert aus vergleichenden Bestimmungen in einer frischen Butter und derselben Butter nach dreimonatlichem Stehen in Licht und Luft, dafs die Spaltung der Glyceride der nicht flüchtigen SS. früher, leichter und schneller vor sich geht, als die der Glyceride der flüchtigen SS. Die Glyceride der gesättigten und ungesättigten SS. werden gleichzeitig und gleich schnell gespalten. Hierdurch werden die Ansichten von DUCLAUX u. THUM widerlegt, diejenigen von BONDZYNSKI, RUFI und SPAETH bekräftigt.

Die Glyceride der höheren SS. zersetzen sich schneller, als diejenigen der SS. mit kleinerer Molekulargröfse. Das Destillat der flüchtigen SS. wurde auf die Ggw.

aldehydartiger Verbb. geprüft. Bei höherer Acidität der Butter gab das Fuchsinschwefligsäurereagens oft keine Farbenrk., dagegen sogleich Rosafärbung auch bei geringer Acidität, sobald die Butter ranzig war. Hiernach ist zwischen saurer und ranziger Butter zu unterscheiden u. als Grund der Ranzigkeit die B. aldehydartiger Körper noch unbekannter Herkunft und Zus. anzunehmen. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 324—28. Mai. Chem. Lab. d. k. k. böhm. techn. Hochsch. in Prag.) Woy.

Medizinische Chemie.

L. **Lewin**, *Über die toxikologische Stellung der Raphiden.* In botanischen und auch in medizinischen Kreisen ist die Meinung verbreitet, dafs die Giftwirkung gewisser Pflanzen auf deren Gehalt an Raphiden, d. h. nadelförmigen Krystallbündeln von Calciumoxalat zurückzuführen sei, die in mit Schleim erfüllten Vakuolen eingeschlossen sind. Sie finden sich in einer grofsen Zahl besonders monocotyler Pflanzen aus den Familien der Amaryllideae, Orchideae, Aroideae, Liliaceae, Commelinaceae, Typhaceae, weniger in dicotylen Pflanzen, z. B. aus den Familien der Ampelideae, Onagraceae, Rubiaceae, Gerniaceae. Nach seinen Verss. und unter Berücksichtigung des über die Toxicität der Raphiden bereits vorhandenen Materials sieht Vf. in den Raphiden nur Gebilde, deren eventuelles Eindringen in die tierischen Gewebe an sich absolut belanglos ist, die aber, wenn sie in giftigen Pflanzen vorkommen, und ihnen Gelegenheit gegeben ist, Gift zu empfangen, als Instrumente für Giftübertragung in diejenigen Gewebe hinein dienen können, mit denen sie in eine für diesen Zweck erforderliche, direkte und innige Berührung kommen. — Die Bedeutung, die Vf. den Raphiden in Giftpflanzen beilegt, ist aber keine wesentliche, sondern eine beiläufige und untergeordnete. Sie haben keine Beziehung zu den allgemeinen Giftwirkungen einer Pflanze, in denen sie vorkommen, sondern ihre Wirkung stellt sich ausschliefslich als eine unwichtige, durch die Giftbenetzung erzeugbare, örtliche Empfindungsstörung dar, während die örtlichen Entzündungen durch das Pflanzengift an sich bedingt werden.

Vf. liefert in der Abhandlung Unterlagen zur Begründung dieser Auffassung über die Stellung der Raphiden, indem er dabei einige Raphidenpflanzen in bezug auf ihre toxischen Eigenschaften, zum Teil auch nach eigenen Unterss. schildert. (Dtsch. med. Wchschr. **26**. 237—42. 263—65. 12. u. 19/4. [23/2.*] Vortrag in d. D. Bot. Ges. Berlin. Pharmakol. Lab. d. Vf.'s.) Proskauer.

Pharmazeutische Chemie.

J. **Slis**, *Untersuchung von Pepsin.* Vf. untersuchte den Einflufs der Konzentration der Salzsäure bei der Wirkung des Pepsins. Getrocknetes Hühnereiweifs wurde unter sonst gleichen Bedingungen durch das Pepsin gelöst bei einem Gehalt von HCl von 1‰ in $1^1/_4$ Stde., von 2‰ in $1^3/_4$ Stde., bei 3‰ in $2^1/_4$ Stdn., bei 4‰ in $3^1/_4$ Stdn., bei 5‰ in 4 Stdn. Nr. 1 u. 2 waren in 6, resp. $6^1/_2$ Stdn. vollständig peptonisiert. Mit getrocknetem Eiweifs wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Ein Säuregehalt von $1—1^1/_2$‰ wirkt am günstigsten. Um Pepsin rasch auf seine Stärke zu untersuchen, löst man am besten 10 g frisches Eiweifs in 150 g W., giebt dazu das Pepsin u. $1^1/_4$‰ HCl. Bei gutem Pepsin ist die Peptonisierung in 9 Stdn. beendet. Macht man nach Nederl. Tijdschr. Pharm. Ed. III die Probe mit gekochtem Eiweifs, so müssen bei $1^1/_4$‰ HCl 19 g Eiweifs in 4 Stdn. aufgelöst sein. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 133—36. Mai. Utrecht.) Mühlert.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Antiherpin* ist ein von J. Rössler, Frechen bei Köln, fabriziertes Flechtenmittel aus je 100 Tln. Pix liquid. und Ol. rapar. und 10 Tln. Bals. peruv. — *Eugol*, ein Antiseptikum englischen Ursprungs, besteht im wesentlichen aus β-Naphtol, Eucalyptol, Salol, Menthol, Borsäure, Hamamelisextrakt und geringen Mengen Formaldehyd. — *Guajacolum cacodylicum* oder auch kurz *Cacodyliacol* genannt, soll, in öliger Lsg. in Form subkutaner Injektionen angewendet, ein ausgezeichnetes Mittel gegen die Tuberkulose sein. Weifse, schwach ätzend schmeckende, in W., A., Glycerin und Spir. äthereus l., in reinem Ä. unl. Krystalle von der Zus. $As(CH_3)_2O_2(C_6H_4OCH_3)$. $AgNO_3$ ruft in der Lsg. einen schwarzbraunen, $KMnO_4$ und Alkalihypochlorit einen blutroten, k. H_2SO_4 einen anfangs rosafarbenen, später grau werdenden, beim Erwärmen der Fl. wieder in Lsg. gehenden Nd. hervor. $FeCl_3$ giebt die Guajakolrk. — *Papillin* ist eine von Dr. Meienreis, Dresden, fabrizierte Einreibung gegen Haarausfall, bestehend aus einer Digestion von 15 g Rhiz. iridis mit 100 g A., welcher 50 g Spirit. lavandulae und 15 g Tinct. benzoës. zugesetzt werden. (Pharm. Ztg. **45**. 366. 12/5.) Düsterb.

Peters, *Über die Wirkung des Dormiols, eines neuen Schlafmittels.* Das Dormiol wird von Fuchs aus gleichen Moll. Chloral und Amylenhydrat bereitet, ist eine ölige Fl., D. 1,24, von eigenem campherartigen Geruche u. kühlendbrennendem Geschmacke. Es wird von der Fabrik Kalle & Co. in Biebrich als reines Dormiol oder in 10%ig. wss. Lsg. oder in Gelatinekapseln von verschiedenem Gehalte geliefert. Vf. teilt die Resultate seiner Verss. über die Wirkung des Dormiols als Schlafmittel mit. (Münch. med. Wchschr. **47**. 463—64. Aachen.) Proskauer.

Eugen Dörnberger, *Tannopin (Tannon) als Darmadstringens.* Das Tannopin ist ein Kondensationsprod. des Tannins u. des antibakteriell wirkenden Urotropins. Der Name Tannon ist später gewählt worden, um einem Irrtum, es handle sich um eine Mischung mit irgend einem Opiat, von vornherein zu begegnen. Über die Wirkung und den Wert des Mittels hat Vf. Verss. ausgeführt. (Münch. med. Wchschr. **47**. 464—65. München.) Proskauer.

Agrikulturchemie.

G. Lechartier, *Die Ackererden des Kantons Redon mit Bezug auf die Phosphorsäure.* Zu der vor kurzem (S. 1237) gelieferten Bestimmung der Alkalien fügt Vf. die der Phosphorsäure. Die untersuchten Ackererden gelten im allgemeinen als sehr phosphorsäurearm, es stellte sich aber heraus, dafs auf mehr als der halben Fläche immerhin über 0,001‰ vorhanden ist. In 100 Tln. Feinerde wurde gefunden:

	Minimum	Mittel	Maximum
Granit	0,47	0,87	1,47
Präcambrium	0,37	0,90	1,63
Armorikanischer Sandstein	0,24	0,57	1,13
Schiefer von Angers	0,23	1,04	2,27
Schiefer und Sandstein von Poligné	0,21	1,05	2,53
Alluvium	0,67	1,24	1,93

Diese Verhältnisse sind durch die Zufuhr fossiler Phosphate nicht wesentlich geändert worden, wie die folgende Tabelle beweist. In derselben steht unter I. der Gehalt in nie mit Phosphaten versehenem Urboden oder Waldland, unter II. der in

seit 1852 mit fossilen Phosphaten versehenem Neuland, unter III. der in altem, als gut bekanntem, nie mit Phosphaten gedüngtem Kulturland.

	I.	II.	III.
Granit	0,88	0,66—0,77	—
Präcambrium	0,68—0,74	0,65—0,80	0,50—1,40
Armorikanischer Sandstein	0,24—0,36	0,35—0,70	—
Schiefer von Angers	—	0,23—2,17	0,79—1,84
Schiefer und Sandstein von Poligné .	0,11—1,45	0,48—1,48	0,57—1,22

Über den Phosphorsäuregehalt der allen diesen Bodenarten beigemengten Gesteinsbruchstücke orientiert folgende Tabelle:

	I.	Schiefer	Sandstein
Granit	0,26—0,96	—	—
Präcambrium	—	0,51—0,64	0,22—0,32
Armorikanischer Sandstein	—	—	0,03—0,77
Schichten von Angers	—	0,50—1,79	0,29—1,34
Schiefer und Sandstein von Poligné .	—	0,35—2,40	0,32—2,14
Alluvium	0,56—0,67	—	—

Bezüglich des Zusammenhanges dieser analytischen Daten mit der Düngungsfrage für jene Böden im besonderen und für den Kulturboden im allgemeinen bedarf es keines weiteren Wortes. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. I. 1225–28.)

HAZARD.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. W. Clarke und **G. Steiger**, *Einwirkung von Chlorammonium auf Natrolith, Scolecit, Prehnit und Pektolith.* Bis jetzt wurden Natrolith, Scolecit und Prehnit als analog struiert aufgefafst, was nach den Untersuchungen der Vff. nicht angängig ist. 1. *Natrolith* von Bergen Hill, New-Jersey, aus dicht verflochtenen Nadeln bestehend, wurde in dem Achatmörser mit dem dreifachen Gewicht von trockenem Chlorammonium gemahlen und in der geschlossenen Röhre auf 350° erhitzt. Schon während des Mahlens bewies (wie beim Pektolith) ein Ammoniakgeruch den Beginn der Rk. Die Erhitzungsdauer schwankte zwischen 3 und 11 Stdn., alsdann liefsen sich [illegible] bis 14,89% Natron und 0,20—1,20% Kalk auslaugen, während der Rückstand [illegible] bis 9,26% Ammonium enthielt. Der Natrolith hatte die Zus. 1, der ausgelaugte Rückstand nach 9-stünd. Erhitzen die Zus. 2. Bringt man von letzterer 0,86% in Na_2CO_3 l. SiO_2 und die 4,61% des ursprünglichen Minerales ausmachenden, zurückgebliebenen Na_2O und CaO zusammen mit 0,42% hygroskopischem W. in Abzug u. berechnet auf 100, so erhält man die Zahlen unter 3, während unter 4 die berechnete Zus. des wasserfreien Ammoniumnatroliths, $(NH_4)_2Al_2Si_3O_{10}$, steht. Durch Glühen liefs sich SiO_2 nicht in nennenswertem Mafse abspalten, so dafs experimentell einfach die Substituierbarkeit des Natrons durch Ammonium erwiesen ist.

Scolecit in starken, radiär gestellten Nadeln von Whale Cove auf der Insel Grand Manau (Neu-Braunschweig) hatte die Zus. 5. Nach 10-stünd. Erhitzen auf 370° mit Chlorammonium waren 12,97% CaO und 0,22% Na_2O auslaugbar, während im Residuum von der Zus. 6. 8,48% Ammonium blieben. Nach 5-stünd. Erhitzen einer

deren Probe auf 340—350° ergab das Residuum die Zus. 7. Es wurden also dieselben Prodd. erhalten, wie beim Natrolith, Kieselsäure konnte auch hier nicht abgespalten werden. Bezüglich der Abgabe des W. wurden die unten unter a. angegebenen Beobachtungen beim Natrolith und unter b. beim Scolecit gemacht, daraus ergiebt sich, dafs das W. kein Konstitutionswasser ist. Man erhält also folgende Formeln: Scolecit, $CaAl_2Si_3O_{10}\cdot 3H_2O$, Natrolith, $Na_2Al_2Si_3O_{10}\cdot 2H_2O$, Ammoniumnatrolith, $(NH_4)_2Al_2Si_3O_{10}$, alle drei Verbb. sind Salze der S. $H_8Si_3O_{10}$, das nächste Anhydrid dieser S. würde die S. des Orthoklases und Albites sein.

Prehnit von Paterson, New-Jersey, hatte die Zus. 8, die Wasserabgabe erfolgte, wie c angiebt. Natriumcarbonatlsg. entzog dem frischen Material 0,38%, dem geglühten 1,22% SiO_2, also sehr wenig. Nach 8-stünd. Erhitzen waren 1,31% CaO u. 0,17% Al_2O_3, nach 12-stünd. 1,41% CaO auslaugbar, in letzterem Falle enthielt der Rückstand 0,22% Ammonium. Hiernach verhält sich der Prehnit vollkommen abweichend von den vorigen.

Pektolith lieferte nach 6-stünd. Erhitzen bei einem Gehalt von 61,79% l. SiO_2 einen Rückstand von der Zus. 9, wird hierin die l. SiO_2 und 1,18 hygroskopisches W. in Abzug gebracht und auf 100 berechnet, so resultieren die Zahlen unter 10. Nach 10-stünd. Erhitzen erwies sich der Pektolith als völlig zerstört. 10 läfst auf die B. eines Salzes von der Formel $R_2^ICa_2Si_3O_9\cdot 6H_2O$ schliefsen, in dem R^I zu zwei Dritteln aus Ammonium und zu einem Drittel aus Natrium besteht. Da der Pektolith die Formel $NaHCa_2Si_3O_9$ hat, so dürfte ein wasserhaltiger Ammoniumpektolith entstanden sein.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MnO	Na_2O	NH_3	H_2O bei 100°	H_2O üb. 100°	Summe
1.	46,62	26,04	—	1,48	—	15,67	—	0,39	10,18	100,38
2.	53,71	29,94	—	0,34	—	0,37	9,26	0,42	5,94	99,98
3.	53,86	30,52	—	—	—	—	9,85	—	5,77	100,00
4.	54,06	30,43	—	—	—	—	10,14	—	5,37	100,00
5.	45,86	25,78	—	13,92	—	0,41	—	0,40	13,65	100,02
6.	53,39	30,51	—	0,62	—	nicht best.	8,48	0,74	6,28	100,02
7.	53,69	30,50	—	0,42	—	0,29	8,91	0,12	6,52	100,45
8.	42,31	19,95	6,20	26,63	—	—	—	5,02		100,11
9.	75,98	0,08	—	9,56	0,24	1,84	2,23	1,18	9,47	100,58
10.	37,74	0,19	—	25,43	0,63	4,89	5,93	—	25,19	100,00.

	bei 100°	180°	250°	350°	beginnender,	voller Rotglut	im Gebläse	Summe
a.	0,39	0,40	0,37	8,51	0,72	0,12	0,06	10,57
b.	0,40	0,52	4,76	0,55	7,72	0,04	0,06	14,05
c.	0,21	0,18	0,10	0,11	0,28	4,05	0,09	5,02.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **9**. 345—51. Laboratory U. St. Geological Survey. Washington.) HAZARD.

S. L. Penfield u. **W. E. Ford**, *Kieselige Calcite von den Bad Lands, Washington County, Süd-Dakota.* Die Calcite entsprechen den von Fontainebleau beschriebenen, welche 50—60% Sand enthalten. Der White River-Sandstein besteht aus durch ein Kalkcement verkitteten Sandkörnern, und augenscheinlich repräsentieren die Calcite ein Stadium dieser Verkittung. Während diejenigen von Fontainebleau typische Rhomboeder darstellen, bilden die vorliegenden hexagonale Pyramiden 2. Ordnung mit abgerundeten Enden und sind als solche für den Calcit höchst seltene Gestalten.

Vielleicht handelt es sich um die Kombination {8. 8. $\bar{1}$6. 3} mit dem Rhomboeder {10$\bar{1}$1} und der Basis {0001}. Meist sind mehrere Krystalle zu einem Klumpen verwachsen. Eine Parallelriefung, welche ohne irgend welche Beziehung zur Krystallsymmetrie verläuft, läfst die Schichtung erkennen, welche der Sand besafs, ehe die Calcitkrystallisation begann. Die Sandkörner besitzen gewöhnlich blofs $^1/_8$—$^1/_2$ mm Durchmesser, doch kommen auch sehr grobkörnige Bänke, sowie gröfsere Rollstücke von Quarz vor, welche indes die oben beschriebene eigentümliche Krystallisation nicht vollständig zu verwischen vermögen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 9. 352—54. Yale University, New-Haven.) HAZARD.

Fouqué, *Mineralien der Melilithgruppe.* Nach VOGT ist der Melilith eine Mischung von ungefähr gleichen Teilen des optisch negativen Gehlenits und der sich in Schlacken ausscheidenden optisch positiven Akermanitsubstanz. Vf. stellte zur Prüfung dieser Angaben durch Schmelzen im Leclerc-Fourquignon-Ofen und langsames Erkalten 1. aus 49,77 Tln. Andesit von Aspronisi (Santoringruppe, SiO_2 = 57,08 %) mit 50,23 Tln. Calciumcarbonat, 2. aus Basalt von Seriers in der Auvergne mit 0,56 % seines Gewichts Calciumoxyd Melilith in Gestalt der längst beobachteten, krystallinischen, dicht erscheinenden Schmelzen dar, welche, wie die mikroskopische Durchsicht der Dünnschliffe ergeben hat, sich in ein Aggregat von an jedweder fremder Beimengung völlig freien Individuen auflösen, zwischen denen sich bei 1. ganz minimale, bei 2. direkt zu vernachlässigende Mengen von Glas vorfanden. Der aus dem Andesit gewonnene Melilith besafs einen Brechungswinkel von 1,63° u. den für dieses Mineral als verhältnismäfsig hoch zu bezeichnenden, ausnahmslos positiven Doppelbrechungswinkel von 0,005—0,006°, D. 2,95. Er hat ziemlich die gleiche Zus. wie die vom Vf. (Bull. Soc. franç. Minéral. 9. 257) untersuchten aus einem Hochofen herrührenden Krystalle, welche auch das gleiche optische Verhalten aufwiesen. — Der aus Basalt erhaltene Melilith 2. stimmte in bezug auf die optischen Eigenschaften mit 1. überein.

	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Summe
1.	0,23	36,47	13,00	2,22	2,93	42,18	0,89	2,44	0,46	100,82
2.	0,56	32,55	12,49	1,48	4,67	42,03	3,86	2,35	0,63	100,62

Ein Teil der künstlichen Melilithe war zonar aufgebaut, und zwar waren diese Zonen teilweise isotrop. Hierin stimmen Vf.'s Beobachtungen mit denen VOGT's überein, nur aber müfsten Melilithe mit etwa 12 % Al_2O_3 nach letzterem Autor optisch negativ, fast isotrop sein, während die erhaltenen im Gegenteil bei ziemlich starkem Doppelbrechungsindex optisch positiv sind. Ebenso wenig stimmt in obigen Analysen das Sauerstoffverhältnis der Kieselsäure zu dem der Basen mit den Ergebnissen VOGT's überein. Nach alledem können erst weitere Unters. eine kontinuierliche Reihe zwischen dem Gehlenit und Akermanit aufzustellen gestatten, und ist es vor allem Dingen zunächst einmal notwendig, die Zus. der Endglieder dieser Reihe genauer zu bestimmen und den Einflufs zu ermitteln, den jedes derselben auf die optischen Eigenschaften der intermediären Mineralien ausübt. (Bull. Soc. franç. Minéral. 23. 10—15.) HAZARD.

R. Mauzelius, *Neue Mineralien.* 1. *Ancylit.* Orangegelbe, braune oder graue oder auch, falls auf Feldspat oder Ägirin aufsitzend, gelblichgrüne bis grünlichgelbe glasglänzende Kryställchen mit fettglänzendem Bruch. Rhombisch-oktaedrische Formen mit {011} und {101}, 0,916 : 1 : 0,9174. Die Ebene der optischen Axen ist parallel {001} und die spitze Bisectrix fällt mit der b-Axe zusammen. Optisch positiv mit sehr hohem Doppelbrechungskoëffizient. D. 3,95, Härte 4,5. Keine Spalt-

barkeit. Der Analyse 1 entspricht die Formel $4Ce(OH)CO_3 + 3SrCO_3 + 3H_2O$, das Mineral steht also dem Weybyeit Brögger's nahe.

2. *Cordylit*, eine Parisitvarietät, bildet auf im Pegmatit vorkommendem Ägirin aufsitzende, hexagonale, keulenförmige, mattgelbe, im angewitterten Zustande gelbbraune Krystalle mit vorwaltenden Prismenflächen $\{10\bar{1}0\}$, der Basis $\{0001\}$ und den Pyramiden $\{4\cdot0\cdot\bar{4}\cdot15\}$, $\{10\bar{1}3\}$, sowie $\{20\bar{2}3\}$. a : c = 1 : 3,3865. Optisch negativ, schwach doppelbrechend, D. 4,31, Härte 4,5, Bruch muschelig, spaltbar längs der Basis. Der Analyse 2 entspricht die Formel $Ce_2F_{12}BaC_3O_9$, demnach ist das Mineral ein Parisit, in dem Ca durch Ba ersetzt ist.

3. *Spodiophyllit.* Rhomboedrische, chloritähnliche, mit der Spaltbarkeit des Glimmers ausgestattete, aschgraue, centimeterlange und halb so dicke Krystalle. Optisch einaxig, negative Doppelbrechung, D. 2,633. Härte etwas gröfser als beim Kalkspat. Nach Analyse 3 gilt die Formel $(Al,Fe)_2(Mg,Fe,Mn)_3(Na_2K_2)_2Si_8O_{24}$. Es liegt also ein dem Ägirin oder Arfvedsonit nahe stehendes Metasilikat vor.

4. *Tainiolit.* Der Glimmergruppe angehörige streifige Krystalle mit $\{001\}$, $\{010\}$, $\{023\}$, $\{027\}$, $\{111\}$. Schwache negative Doppelbrechung, D. 2,86, Härte 2,5—3. Durch HCl langsam aufschliefsbar. Nach Analyse 4 ist die Formel $(MgOH)_2(K,Na,Li)Si_4O_8 + H_2O$.

5. *Lorenzit.* Rhombische, nach der Vertikalaxe gestreckte, durchsichtige Kryställchen mit $\{100\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{120\}$, $\{1\cdot12\cdot0\}$, $\{111\}$, $\{231\}$. 0,6042 : 1 : 0,3592. Optisch positiv, Axenwinkel in der Luft 2E = 72°. Analyse 5, demnach unter Weglassung des H_2O Formel: $Na_2O,2(Ti,Zr)O_2,2SiO_2$ oder $Na_2(TiO_2)Si_2O_7$. Vor dem Lötrohre leicht schmelzbares, nur durch HF aufschliefsbares Mineral.

6. *Leukosphenit.* Weifse, keilförmige, monokline Krystalle mit $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{011\}$, $\{101\}$, $\{110\}$, $\{130\}$, $\{112\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{133\}$, $\{263\}$, 0,5813 : 1 : 0,8501, ac = 93° 23′. Tafelig nach $\{001\}$, mitunter auch prismatisch. Zwillinge häufig mit $\{001\}$ als Zwillingsebene. $\{001\}$ auch optische Axenebene, die spitze Bisectrix fällt mit der a-Axe zusammen. Optisch negativ. D. 3,05, Härte 6,5. Deutliche Spaltbarkeit nach $\{010\}$. Nach Analyse 6 lautet die Formel $BaO\cdot2Na_2O\cdot2Ti(Zr)O_2\cdot10SiO_2$ oder $BaNa_4(TiO_2)(Si_2O_5)_5$. Vor dem Lötrohre schwer schmelzbares, durch HF aufschliefsbares Dimetasilikat.

7. *Chalkolamprit.* Dunkel braungraue, ins Rötliche spielende, reguläre Oktaeder von kaum 5 mm Gröfse mit metallglänzenden und kupferrot, sowie grün irisierenden Flächen und Bruchflächen. Opak, nur in sehr dünnen Splittern durchscheinend, nicht spaltbar, D. 3,75, Härte 5,5. Nach Analyse 7 und Formel $R^{II}Nb_2O_6F_2 + R^{II}SiO_3$ gehört das Mineral zur Pyrochlorgruppe.

8. *Endeiolith.* Dieses Mineral sitzt in Form winziger, dunkel schokoladebrauner, vollkommen isotroper und häufig nach Art des Spinells verzwillingter regulärer Oktaeder auf Ägirin. Metallglänzende Flächen, keine Spaltbarkeit. In sehr dünnen Lamellen braunrot durchscheinend. D. 3,44, Härte gegen 4. Analyse 8 führt zur Formel $R^{II}Nb_2O_6(HO)_2 + R^{II}SiO_3$. Dieses Mineral gehört also auch zur Pyrochlorgruppe, und zwar ersetzt bei ihm wie beim vorigen SiO_2 die TiO_2, ThO_2 etc.

	CO_2	SiO_2	ThO_2	Ce_2O_3	(La_2O_3, Di_2O_3 etc.)	TiO_2	ZrO_2	Nb_2O_5
1.	23,28	—	0,20	22,22	24,04	—	—	—
2.	23,47	—	0,30	23,72	25,67	—	—	—
3.	—	53,61	—	—	—	—	—	—
4.	52,2	—	—	—	—	—	—	—
5.	—	34,26	—	—	—	35,15	11,92	—
6.	—	56,94	—	—	—	13,20	3,50	—
7.	—	10,86	—	3,41 (zusammen)		0,52	5,71	59,65
8.	—	11,48 [1]	—	4,43 (zusammen)		0,76	3,78	59,93

	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	BaO	SrO	CaO	Na_2O
1.	—	—	0,35	Sp.	—	—	21,03	1,52	—
2.	—	—	1,43	—	—	17,30	—	1,91	—
3.	4,27	11,24	4,13	0,64	10,16	—	—	—	8,55
4.	2,7	—	0,6	—	19,1	—	—	—	1,8
5.	—	—	—	—	—	—	—	—	17,12
6.	—	—	—	—	—	13,75	—	—	11,14
7.	—	1,87	—	0,44	—	—	—	9,08	3,99
8.	—	2,81	—	0,37	—	—	—	7,89	3,58

	K_2O	Li_2O	H_2O bezw. Glühverl.	F.	Unl.	Summe	O = F	Summe
1.	—	—	6,52	Sp.	0,60	99,76	—	—
2.	—	—	0,80	4,87 [1])	2,58	102,05 [2])	2,05	100,00
3.	7,80	—	—	—	—	100,40	—	—
4.	11,5	3,8	8,7	—	—	100,00	—	—
5.	0,37	—	0,77	—	—	99,59	—	—
6.	0,56	—	0,31	—	—	99,40	—	—
7.	0,38	—	1,79	5,06	—	102,76	2,13	100,63
8.	0,43	—	4,14	0,69	—	100,29	0,29	100,00

[1]) Aus der Differenz. — [2]) Y_2O_3 in Spuren.

(Bull. Soc. franç. Minéral. **23**. 25—31. 33—34.) HAZARD.

Chr. Christensen, *Narsarsukit*. Honiggelbe, in ihren lichtesten Partien braunrötlich scheinende, polychroische Krystalle mit in der Regel vorherrschender Basis {001}, {100}, {110}, {210}, {111}, mitunter durch gleich starke Ausbildung der Prismenflächen würfelähnlich. Tetragonal, a : c = 1 : 0,52352. Positive Doppelbrechung. Nach der Analyse lautet die Formel $Ti_2Si_{12}O_{32}Na_6FeF$.

SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	MgO
61,63	14,00	6,30	0,28	0,47	0,24

Na_2O	F_2	H_2O	Summe	ab O für F_2	Summe
16,12	0,71	0,29	100,4	0,30	99,74.

(Bull. Soc. franç. Minéral. **23**. 31—32.) HAZARD.

O. B. Boeggild, *Epistolith*. Weifse, rechteckige, in einem Pegmatitgang (Julianehaab, Grönland), und zwar in körnigen Albitaggregaten auftretende, 1 mm Gröfse erreichende, nach {001} tafelige Krystalle. {110}, {011}, {504}, {$\bar{1}$02}. Monoklin, 0,803 : 1 : 1,206, a c = 74° 45′. D. 2,885, Härte 1—1,5. Zwischen den Fingern zerdrückbar. Vollkommene Spaltbarkeit nach {001}, weniger gute augenscheinlich nach {110}. Sehr spröde. Optische Axen parallel der Symmetrieebene, optisch negativ. Von MAUZELIUS ermittelte Zus.:

SiO_2	Nb_2O_5	TiO_2	FeO	MnO	CaO	MgO
27,59	33,56	7,22	0,20	0,30	0,77	0,13

Na_2O	H_2O	F.	Summe	ab O für F	Summe
17,59	11,01	1,98	100,35	0,83	99,52.

(Bull. Soc. franç. Minéral. **23**. 32—33.) HAZARD.

Chr. Winther, *Britholith.* Dieses Mineral wurde durch G. FLINK zu Naujakasik in Grönland in einem im Nephelinsyenit auftretenden Pegmatit in Gestalt von kleinen, braunen, opaken, rhombischen, durch Zwillingsbildung pseudohexagonalen Krystallen gefunden. {010}, {110}, {130}, {021}, {111}, 0,620 : 1 : 0,423. Das sechsseitige Prisma wird durch sechs rhombische Formen gebildet, deren optische Axenebenen sich in der Vertikalaxe des Prismas schneiden. Schwache negative Doppelbrechung. Spitze Bisektrix parallel der Vertikalaxe. Axenebene parallel {100}. D. 4,446, Härte 5½. Keine Spaltbarkeit. Zus. nach CHRISTENSEN unter 1. Formel: $3[4SiO_2 \cdot 2(Ce, La, Di, Fe)_2O_3 \cdot 3(Ca, Mg)O \cdot H_2O \cdot NaF] \cdot 2[P_2O_5 \cdot Ce_2O_3]$. — *Schizolith.* Ein Manganpektolith, welcher monokline, frisch rosa, angewittert braun gefärbte prismatische Säulen bildet. {100}, {001}, {101}, {201}, {610}. 1,1496 : 1 : 1,0343, a c = 85° 32′. Halb durchsichtig, in der Prismenrichtung spaltbar. Ebene der optischen Axe parallel {010}. D. 3,089, Härte 5—5,5. Zus. nach CHRISTENSEN 2. Formel $15(Si, Ti)O_2 \cdot 10(Ca, Mn, Fe, Ce)O \cdot 4(Na, H)_2O$ oder $15SiO_2 \cdot 10RO \cdot 4R^I_2O$, demnach mehr R^I_2O, als im Pektolith $3SiO_2 \cdot 2RO \cdot R^I_2O$.

	SiO_2	TiO_2	P_2O_5	Ce_2O_3	$(La, Di)_2O_3$	Fe_2O_3	FeO
1.	16,77	—	6,48	60,54		0,43	—
2.	51,06	0,68	—	1,47	—	—	2,79

	MnO	CaO	MgO	Na_2O	H_2O	F.	Summe
1.	—	11,28	0,13	1,85	1,27	1,33	100,08
2.	12,90	19,48	—	10,71	1,36	—	100,45.

(Bull. Soc. franç. Minéral. **23.** 34—36.) HAZARD.

A. E. Nordenskjöld, *Über die Entdeckung und das Vorkommen von Mineralien, die seltene Elemente enthalten.* Es wird die Verbreitung der selteneren Elemente, insbesondere der Erden und des Heliums, und die Geschichte der Entdeckung der Mineralien besprochen, die diese Elemente enthalten. (Chem. News **81.** 217—18. 11/5. Geol. Soc. of London [4/4.].) BODLÄNDER.

Clemens Winkler, *Über die Möglichkeit der Einwanderung von Metallen in Eruptivgesteine unter Vermittelung von Kohlenoxyd.* Für das Vorkommen der Eisenablagerungen in dem Basalt oder dessen unmittelbarer Nähe auf der Insel Disko u. bei Orifak in Grönland sind schon wiederholt Erklärungen versucht worden, ohne zu einem befriedigenden Resultat zu führen. Nach der Art ihres Auftretens gehören sie zu den jüngsten BB., und Vf. zieht, um dies zu erklären, die *Kohlenoxydverbindungen des Eisens u. Nickels* heran. Danach erfolgte durch Berührung des Dampfes dieser Verbb. mit einem noch h. Eruptivgestein Metallabscheidung und dauerte so lange fort, als nicht Abkühlung unter die Zersetzungstemperatur eingetreten war. Solche Metallabscheidungen aus kohlenoxydhaltigen Gasen wurden schon wiederholt beobachtet u. bewirken z. B. das Unbrauchbarwerden der AUER'schen Glühstrümpfe bei der Benutzung CO-reichen Wassergases.

Über die B. des eisencarbonylhaltigen Gases läßt sich noch wenig sagen, da das Gebiet in dieser Beziehung zu wenig erforscht ist. — Vf. bemerkt noch, daß die genannten Verbb., mit H_2S oder PH_3 gemischt und erhitzt, Sulfide, resp. Phosphide geben, und frägt sich, ob nicht auch manches Platinvorkommen in ähnlicher Weise Erklärung finden könnte. (Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Kl. **52.** 9—16. 15/5. [5/2.] Leipzig.) RUFF.

W. E. Hidden, *Das Meteoreisen vom Hayden-Creek, Idaho.* Das beim Suchen nach Gold in 12 Fuß Tiefe gefundene Eisen besaß ursprünglich nierenförmige Ge-

stalt, wurde aber zerschlagen, so dafs blofs die Hälfte der Wissenschaft erhalten blieb. Eine genauere Unters. wurde noch nicht angestellt, man schliefst blofs auf reichliches Eisenchlorür (Lawrencit). (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 9. 367–8. Newark.) HAZARD

Analytische Chemie.

G. Magnanini und **F. Vannini**, *Bewertung des Calciumcarbids des Handels.* Für Analysen von Calciumcarbid empfehlen Vff. den höchst einfachen App. (Fig. 61), der von ZAMBELLI & Co., Turin, zu beziehen ist. Seine Konstruktion ist aus der Figur ersichtlich, seine Handhabung geschieht in der Weise, dafs man den App. mit Salzwasser bis zur Nullmarke füllt, vorsichtig den Behälter mit dem zu prüfenden Calciumcarbid, 5 bis 7 g, herunterläfst, bis das W. in Rk. tritt, und nach beendeter Rk. am Cylinder das Volum des gebildeten Gases abliest. — Die von den Verfassern mitgeteilten zahlreichen Analysen von fünf verschiedenen Carbidsorten zeigen untereinander sehr gute Übereinstimmung. (Gaz. chim. ital. 30. I. 401–4. 2/5. [1899.] Modena. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

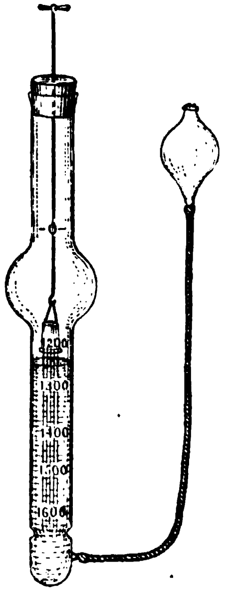


Fig. 61.

V. Grandis und **C. Mainini**, *Über eine Farbenreaktion, welche gestattet, die in den Organgeweben sich absetzenden Kalksalze nachzuweisen. Purpurin,* weniger charakteristisch auch *Alizarin,* färbt die Kalksalze, die sich in den Geweben abgesetzt haben, ohne diese selbst oder die Zellteile zu färben, während bei Abwesenheit von Kalksalzen keine Rk. eintritt. Man verfährt bei einer Unters. derart, dafs man die zu prüfende Stelle in eine gesättigte alkoh. Purpurinlsg. legt, und schon nach 5 bis 10 Minuten kann man sich überzeugen, dafs die intensiver gefärbten Stellen sich bei der Berührung härter anfühlen und eine steinige Konsistenz haben. Darauf kann man die Proben noch in eine 0,75%ige NaCl-Lsg. bringen, wodurch die in Form von Phosphaten, resp. Carbonaten in den Geweben vorhandenen Kalksalze in Calciumchlorid übergeführt und das Purpurin in Form eines in W. und A. unl. Niederschlags gefällt wird. Auch für zu konservierende Präparate eignet sich dieses Verf., das Vff. nach den verschiedensten Beziehungen geprüft und bewährt gefunden haben. — Auch *Pyrogallol* kann in ähnlicher Weise wie Purpurin als Reaktiv verwandt werden, derart, dafs man die betreffenden Gewebe durch Waschen mit W. von den Na-, K- und Mg-Salzen befreit und mit einer Pyrogallollsg. behandelt, wobei ein Kalkpyrogallat entsteht. Dieses färbt sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme intensiv braun, wenn auch, im Gegensatz zur Anwendung von Purpurin, die kalkfreien Gewebestellen, allerdings weniger intensiv, gelbbraun gefärbt werden, weil es kaum gelingt, aus den Geweben vollständig alles Na und K zu entfernen. (Atti R. Accad.

dei Lincei Roma [5] **9**. I. 280—83. 12/5. [22/4.*] Buenos-Aires. Physiolog. Lab. der med. Fakultät.) ROTH.

K. J. P. Orton und **W. L. Blackman**, *Die Bestimmung der Hypojodite und Jodate; und die Reaktion auf Jodmonochlorid mit Alkalien.* Die Methode der Bestimmung von Hypojoditen gründet sich auf die Oxydation des Natriumarsenits durch Hypojodite, nicht aber durch Jodate. Ein Überschuſs der Normalarsenitlsg. wird angewandt und der nichtoxydierte Anteil mit Jod titriert, nachdem das Alkali mit CO_2 gesättigt ist. Das Jodat kann durch Ansäuern und Titration des in Freiheit gesetzten Jods bestimmt werden. Die Hypojoditlsgg. werden meist aus Jodmonochlorid hergestellt (in Salzsäure gel.) und auch aus Jodlsg. Die Anfangsrk. zwischen Jodmonochlorid und Alkalien wird durch die Gleichung:

$$JCl + 2MOH = MJO + H_2O + MCl$$

ausgedrückt. Mit Pottasche, Soda, Kalkw. und Barytw. ist die Gesamtmenge des Jods für kurze Zeit (30 Sekunden bis 5 Minuten) in Form von Hypojodit vorhanden. Die Verwandlung in Jodat und Jodid ist nach etwa 24 Stunden praktisch vollendet. Mit Ammoniak dauert die vollkommene Umwandlung 2—3 Wochen. Die Lsg., die aus Methylamin und Jodmonochlorid erhalten wird, zeigt ein besonderes Verhalten, indem das Hypojodit allmählich verschwindet, wahrscheinlich unter Oxydation des Methylamins. Die Entfärbung von Indigo kann für die Bestimmung von Hypojoditen nicht angewandt werden, weil selbst verd. Alkalien direkt auf Indigo einwirken. Die Lsgg., die erhalten werden, wenn man Jod mit Merkurioxyd und W. schüttelt, enthalten hauptsächlich Jodat und nur eine kleine Menge Hypojodit. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 103—4. 9/5.) POSNER.

• **Rudolf Schorlemmer**, *Über den Nachweis von Gallenfarbstoff in den Fäzes, in Sonderheit mit der Ad. Schmidt'schen Probe, und über die klinische Bedeutung des Vorkommens von Bilirubin in denselben.* Während für den Nachweis von Bilirubin im Harn die GMELIN'sche Probe gute Resultate liefert, erweist sich dieselbe bei der Fäzesunters. als unzureichend bei mkr. Anwendung, u. als unzuverlässig bei makroskopischer Anwendung. Die SCHMIDT'sche Sublimatprobe (Verhandl. des Kongr. f. inn. Med. **13**. [1895] 320) ist zuverlässiger; man führt sie wie folgt aus: Von den möglichst frischen Fäzes werden 2—3 ccm groſse Brocken mit konz. wss. Sublimatlsg. in einer Schale verrieben und das Gemisch wird, nach 24-stündigem Stehen in einem gedeckten Glasschälchen, makroskopisch und mikr. auf die Ggw. grüner Teilchen unters. Selbst nach tagelanger Einw. geht die Oxydation des Bilirubins niemals über die Stufe des Biliverdins heraus. Täuschungen sind ausschlieſslich durch chlorophyllhaltige Pflanzenbestandteile möglich, die aber leicht erkenntlich sind. Gleichzeitig färben sich die hydrobilirubinhaltigen Bestandteile der Fäzes durch B. des entsprechenden $HgCl_2$-Doppelsalzes rot.

In normalen Fäzes fehlten, nach diesem Verf. unters., bilirubinhaltige Bestandteile regelmäſsig. (Münch. med. Wchschr. **47**. 458—60. Med. Klin. Bonn.) PROSK.

F. Haber, *Zur Bestimmung von Benzol und Äthylen im Leuchtgas.* (Verss. gemeinsam mit STANISLAUS LESKIEWICZ ausgeführt.) O. PFEIFFER (J. f. Gasbel. **42**. 697; C. **99**. II. 976) hat eine Modifikation des Verf. von HARBECK u. LUNGE (Z. anorg. Ch. **16**. 26; C. **98**. I. 479) zur Bestimmung von Bzl. im Leuchtgas angegeben u. bei seiner kritischen Übersicht in LUNGE's „Chem. Techn. Untersuchungsmethoden" dieses Verf. als das rascheste und genaueste unter allen bekannten Verff. bezeichnet, ohne die Methode vom Vf. und OECHELHÄUSER (J. f. Gasbel. **39**. 804; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2700; C. **97**. I. 86) erwähnt zu haben. Vf. weist daher

auf dieselbe infolge von neuen Verss., welche ihre Brauchbarkeit weiter begründen sollen, hin.

Das früher vom Vf. in Gemeinschaft mit Oechelhäuser zur Bestimmung von Bzl. neben Äthylen im Leuchtgas angegebene Verf. ist eine Differenzbestimmung, die darin besteht, daſs die Summe von Äthylen u. Bzl. einerseits in üblicher absorptiometrischer Weise ermittelt, andererseits titrimetrisch Äthylen allein bestimmt wird. Die Titration beruht auf dem Umstand, daſs sich $C_2H_4Br_2$ bildet, während Benzoldampf gegen Bromdampf sich indifferent zeigt. Letzteres Faktum ist von anderen bereits festgestellt worden, und auch Vf. hat mit Oechelhäuser nachgewiesen, daſs bei passenden Versuchsbedingungen sich auf diese Indifferenz eine analytische Methode nach gedachter Richtung hin gründen läſst. Diese Grundlage hat Vf. in drei Richtungen noch exakter sicher gestellt, einmal, indem er zeigte, daſs eine Ausdehnung der Einwirkungsdauer von Benzol- und Bromdampf bis zu vielen Stunden keine erhebliche Rk. bedingt, sodann, indem er die M. der reagierenden Gase groſs genug wählte, um selbst einen kleinen Umsatz gut meſsbar zu machen; drittens indem nicht nur Benzoldampf, sondern jenes Gemenge von Dämpfen verwendet wurde, welches durch Vergasung nicht ganz reinen techn. Benzols entsteht. Während die beiden ersten Modifikationen die analytische Zulässigkeit der Anschauung begründen, daſs Benzol- und Bromdampf während der Dauer der Analyse höchstens in verschwindendem Maſse mit einander reagieren, schützt die dritte Versuchsreihe das Verf. gegen den Einwand, daſs neben Bzl. im Leuchtgas auch kleine Mengen seiner höheren Homologen sich finden, welche etwa Abweichungen bedingen könnten. Die Ergebnisse dieser Verss. berechtigen dazu, das früher beschriebene Verf. für ein genaues zu erklären. Vf. wiederholt zum Schluſs die Beschreibung der Arbeitsweise, die er seinerzeit mit Oechelhäuser (l. c.) gegeben hatte. (J. f. Gasbel. **43**. 347—50. 5/5. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. Techn. Hochsch.) Proskauer.

Octave Chéneau, *Allgemeiner Gang zur Untersuchung der Kautschukwaren.* Zunächst wird die Einheitlichkeit einer Ware geprüft durch Herausgreifen mehrerer Proben, deren D. und Aschengehalt man bestimmt. Die Ergebnisse sollen möglichst übereinstimmen. Durch Extraktion mit A. wird auf Pech, Harzkörper und Asphalt geprüft. Jede Probe mit einem 2% überschreitenden alkoh. Extrakt ist mit fremden organischen Stoffen versetzt oder als geringwertige Ware anzusehen. Die Bestimmung des Gesamtschwefels geschieht nach Henriques (Z. f. angew. Ch. **1899**. 802; C. **99**. II. 634), in aschenarmen Kautschuken vorteilhaft mit der Mahler'schen Bombe.

Eine abgewogene Menge kleingeschnittenen Kautschuks wird sodann in der Wärme mit verd. Essigsäure behandelt unter Zusatz von etwas Zucker zur Lsg. von Mennigen. Kartoffelmehl Kalk, Kreide, Bleiweiſs, Mennige, Zinkoxyd und die Alkalien lösen sich. Ultramarin zers. sich unter B. von H_2S. In diesem Falle bestimmt man den Schwefel in einem aliquoten Teile des Rückstandes. Aus der Differenz vom Gesamtschwefel erhält man den Ultramarinschwefel und den Schwefel in Form von durch Essigsäure angreifbaren Verbindungen.

Der Rückstand wird sodann 2—3 Stunden mit einer n. Natronlsg. in 95%ig. A. am Rückfluſskühler gekocht, der A. abdestilliert, mit sd. W. aufgenommen, filtriert der Rückstand nochmals in 1—2 Stunden in gleicher Weise behandelt und bei 110° zur Konstanz getrocknet. Der hierbei erhaltene Gewichtsverlust giebt die Fakts, freien und an letzteren gebundenen Schwefel, die natürlichen Harzbestandteile des Gummis und die zugesetzten Harzkörper. Reine Kautschuke verlieren nach dieser Methode von Henriques (Chem.-Ztg. **18**. 411; C. **94**. I. 878) 0,9—3,5, im Mittel 2%.

Der nunmehrige Rückstand wird mit Aceton erschöpft, dieses abdestilliert, der Extrakt mit Ä. aufgenommen, filtriert, eingedampft und bei 100° getrocknet. Man erhält die unverseifbaren Öle, Mineral- oder Harzöle, eventuell mit Asphalt. Der

Rest des Asphalts wird nach dem Verf. von HENRIQUES durch Behandlung mit Nitrobzl. in der Kälte ausgezogen. Gleichzeitig wird hierbei ein Teil des unvulkanisierten Gummis gel. Der Rest dieses, sowie Paraffin wird durch PAe. oder Chlf. entfernt. Ein aliquoter Teil des letzten Rückstandes oder eine neue mit verd. Essigsäure behandelte Probe wird mit Nitrobenzol in der Hitze unter Zusatz von Chlf. nach WEBER (Z. f. angew. Ch. **1898**. 313; C. **98**. I. 1076) am Rückflufskühler gekocht, wobei Gummi in Lsg. geht, u. die in Essigsäure unl. Mineralstoffe verbleiben, wie Talk, Kaolin, Ocker, Schwerspat, Goldschwefel, Zinnober, Bleisulfid, Bleisulfat, Graphit, ferner geraspeltes Leder, Kork, Pflanzenfasern u. a. Bei einer Veraschung geht Bleisulfid in Sulfat, Antimmonsulfid in Tetroxyd über, Zinnober verflüchtigt sich. Letzterer ist daher in einer besonderen Probe zu bestimmen, ebenso die Kohlensäure von Karbonaten, die zur Beschwerung gedient haben. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 312—18. Mai. Paris.) WOY.

Bein, *Zur Untersuchung eihaltiger Teigwaren.* Als Erwiderung auf die Ausführungen von JUCKENACK (S. 1002) nimmt Vf. für sich in Anspruch, als erster den Gedanken gehabt zu haben, die im Eigelb enthaltenen verschiedenen Phosphorsäuren, Cholesterin und Eiweifsstoffe zur Ermittelung des Eigelbs zu verwenden, wenn auch die letzten beiden Körper nur in negativem Sinne. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 328—29. Mai. Berlin.) WOY.

A. Juckenack, *Entgegnung auf vorstehende Bemerkungen.* Vf. hat BEIN vor Mitteilung seiner eigenen Verss. erwähnt, dann aber die genannten Körper in ganz anderem Sinne bei der Analyse benutzt, als seiner Zeit BEIN. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 329. Mai.) WOY.

Technische Chemie.

J. Wortmann, *Untersuchungen über das Umschlagen der Weine.* Vf. beobachtete bei Flaschenweinen eine Trübung, die durch kleinste eckige Körperchen hervorgebracht war; diese zeigten lebhafte Molekularbewegung. Es handelte sich hier um Inhaltskörper der Hefezellen und Degenerationsprodd. des Hefeplasmas, indem alle Übergänge zwischen intakten Hefezellen, solchen mit kontrahiertem, körnigem Plasma und solchen, deren Wand aufgelöst war, beobachtet wurden. Die die feine, schleierartige Trübung des Weines verursachenden Körnchen waren mit den Plasmakörnchen toter Hefezellen identisch. Mit Schönen lassen sich solche Weine nicht heilen, dagegen durch Umgären. Man kann das Übel vermeiden, wenn man nur vollständig vergorene Weine, die hefearm sind und hefearm bleiben, auf die Flasche bringt. Worauf es beruht, dafs in einem Weine die Hefezellen absterben, ohne dafs ihre Membrane gel. werden, und ihr Inhalt den Wein trübt, und dafs im anderen diese Membranlsg eintritt, blieb unaufgeklärt. (Weinb. u. Weinhandel 1899; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 298—99. 30/4. Referent: BEHRENS-Karlsruhe.) PROSK.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Verwendung in der Färberei.* (Forts. zu S. 1047.) Farbenfabriken vormals FRIEDR. BAYER bringen für Wolle: *Lichtechtgelb G*, *Azofuchsin 6B*, *Brillantsäuregrün 6B*, *Diamantgrün SS*, *Echtgrün CR*, *Wollgrün BS*, *Säureschwarz 5B* und *8B*, *Naphtalinsäureschwarz S*. Die neuen *Anthracensäurebraun W* und *S* egalisieren gut und färben gut durch. Neue Baumwollfarbstoffe sind: *Benzoechtviolett R*, *Benzoechtblau B*, welches sehr lichtechte Indigotöne giebt; *Benzokupferblau B*, *Alizarinviridin DG*, *Benzochrombraun CR* wird durch eine Dichromatkupfervitriolpassage fixiert; *Azoecht-*

schwarz 3B und *G* lassen sich auf der Faser weiter diazotieren und entwickeln. *Plutoschwarz A* und *3B*. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation: *Acetopurpurin 8B* giebt auf Baumwolle direkt brillante Rosatöne. — MEISTER LUCIUS & BRÜNING: *Viktoriablau B*, wasch- u. alkaliecht, *Coeruleïn BR*; *Indophenblau B* ist ein basischer Farbstoff für tannierte Baumwolle, als Indigoersatz zu verwenden. *Dianildunkelblau 3R* giebt mit Azophor entwickelt auf Baumwolle ein sattes, rotstichiges Blau. *Azosäureschwarz 3BL extra* und *TL extra* sollen als Ersatz für Campêche in der Stückfärberei für Damentuche dienen. — Manufacture Lyonnaise: *Diaminbraun S*, *Säurephosphin JO* (für Leder); *Immedialschwarz V extra* und *G extra* sollen bei richtiger Anwendung in der Stückfärberei vorzügliche Resultate geben und werden als Ersatz für Anilinschwarz empfohlen. (Mon. scient. [4] **14**. I. 283—87. Mai.) MUHLERT.

Charles E. Miller, *Gelatine zur Fabrikation künstlicher Seide*. Im Anschlufs an die Abhandlung MILLAR's über künstliche Seide aus Gelatine (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 16; C. **99**. II. 761) bespricht Vf. die für die Fabrikation guter Seide nötigen Eigenschaften einer *Gelatine* und verlangt als solche gleichmäfsige Zusammensetzung bezüglich des Wassergehaltes, helle, halb undurchsichtige Farbe, zähe, nicht brüchige Beschaffenheit, und Kohäsion ihrer Lösung. Die bis jetzt hergestellte Seide leidet an zwei Fehlern: sie ist nicht rein weifs zu erhalten, und der Faden verliert seine Stärke, wenn er feucht wird. Die Behandlung mit Formaldehyd macht die Gelatine nicht unbedingt wasserfest, denn schon längeres Kochen mit W. führt sie in den früheren Zustand zurück, doch hofft Vf., dafs sich andere organische Verbb. finden werden, die diesen Zweck leichter erreichen lassen. Die bisher versuchten anorganischen Verbb. erwiesen sich als unbrauchbar. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 326—28. April. [27/3.] Glasgow.) RUFF.

Carl Hassack, *Beiträge zur Kenntnis der künstlichen Seiden*. Vf. berichtet im Anschlufs an seinen Vortrag über die Herstellung und Eigenschaften der künstlichen Seiden (Ref. Österr. Chemiker-Ztg. **3**. Nr. 1) über die Ergebnisse seiner vergleichenden Untersuchungen, die besonders die mikroskopische und mikrochemische Unterscheidung der in den Handel gebrachten Kunstseiden, sowie die Ermittelung ihrer D.D., Hygroskopizitäts- und Festigkeitsverhältnisse betrafen. Im ersten Teil der Abhandlung beschäftigt sich Verfasser mit der Mikroskopie der Kunstseiden, und zwar der Chardonnetseiden aus den beiden französischen Fabriken von PRÈS DE VAUX u. FISMES u. der englischen Fabrik von WELSTON, ferner der LEHNER'schen Kunstseide von der Kunstseideaktiengesellschaft Glattbrugg, der PAULY'schen Celluloseseide von den Vereinigten Glanzstofffabriken Oberbruch u. der englischen, nach dem Verf. von HUMMEL gewonnenen Gelatineseide. Mit 6 Figg. im Text. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 235—37. 15/5. Wien.) DÜSTERBEHN.

Schlufs der Redaktion: den 11. Juni 1900.

REGISTER.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900 I.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein [] Buch.

I. Autoren-Register.

bderhalden (E.), Resorption d. Eisens 306. — Assimilation d. Eisens 677. — Beziehungen d. Eisens zur Blutbildung 1134.
begg (R.), Silberkeim- oder Subhaloidtheorie 439. — Dissociationswärme der Violursäure 534. — Berichtigung 842. — Die chem. Vorgänge in der Photographie 894.
›egg (R.) u. Bose (E.), Elektromotorische Kraft v. Konzentrationsketten 88.
›egg (R.) und Herz (W.), Analytische Trennung u. Erkennung d. Säuren 923.
›egg (R.) u. Immerwahr (C.), Elektrochem. Verh. d. Fluorsilbers u. Fluors ›32.
›el (R.) und Buttenberg (P.), Einw. von Schimmelpilzen auf Arsen u. seine Verbb. 428.
elous (E.) u. Gérard (E.), das gleichzeitige Vork. einer reduzierenden und einer oxydierenden Diastase in tierischen Organen 210. — Umwandlung v. Nitrobenzol in Anilin 659.
erson (J. H.), Aktivität d. Oxybrenztraubensäure 828.
raham (H.) u. Marmier (L.), Ozonerzeuger 527*.
ıard (Ch.) u. Clerc (A.), Lipase bei pathologischen Zuständen 265.
ıeson (E. G.), Darst. d. Graphits im elektrischen Ofen 501.
chiardi (G.), Kupferzinkkallophan 9.
:er (Ch. E.), Darst. von wasserfreiem kalihydrat 931*.
Ackermann (E.), Best. des Ozons der Ozoniseure großer Dimensionen 928.
Ackermann (J. F. P.), Acetylenentwickler 1006*.
Adams (M.), siehe: Richardson (G. M.).
Adams (W. O.), siehe: Gill (A. H.).
d'Addiego (G.), Analytische Vorstudien über d. Bodenbeschaffenheit d. Provinz Bari 988.
Adie (R. H.), Sulfate d. Wismuts 166.
Adie (R. H.) u. Browning (K. C.), Rk. zwischen Schwefelsäure u. Kaliumferrocyanid 175. 505.
Adie (R. H.) u. Wood (T. B.), Volum. Best. d. Kaliums 572.
Adrian und Trillat (A.), Farbstoff aus Digitalis lutea 207. 556.
Aguirre (L. C.), Flammofen 528*.
Ahrens (C.) u. Hett (P.), Perchloratbest. im Chilesalpeter 1104.
Ahrens (F. B.), Entw. der Chemie im 19. Jahrhundert [1002]. — Zufällige Verunreinigungen von Calciumcarbid 1199.
Ahrens (F. W.), Sammlung chem. und chem.-technischer Vorträge [74]. [695]. [836].
Akkumulatorenfabrik, Aktiengesellschaft, Elektrodenplatten 384*.
Akkumulatorenwerke System Pollak, Sammlerelektroden aus Eisen 932*.
Aktiebolaget Göteborgs Oljeraffineri, Reinigen von Ölen 1149*.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Schwarze Disazofarbstoffe unter Anw. von Amidophenyl-β-naphtylaminsulfosäuren 704*. — Darst. eines braunen,

direkt färbenden Farbstoffes für Baumwolle 880*. 1055*. — Darst. eines schwarzen Baumwollfarbstoffes 1056*. — Darst. v. p-Dimethylamidobenzaldehyd-o-sulfosäuren 1113*. — Darst. von symmetrischem Dinitrochlorbenzol 1115*. — Darst. v. Alphoxylacetamiden 1177*. — Darst. v. Acetamidestern aromatischer Carbonsäuren 1178*.
Aktiengesellschaft f. Trebertrocknung, Reinigung von rohem Holzessig 885*.
Aktiengesellschaft für Verzinkerei u. Eisenkonstruktion, Darst. von Kandis 236*.
Albanese (M.), Wirkungen des 7- u. 3-Methylxanthins 558.
Albert (R.) u. Buchner (E.), Hefepreßsaft u. Fällungsmittel 677. 678. 1034.
Albitzky (A.), Isomerisationsverhältnisse der Öl-, Elaidin-, Eruka- u. Brassidinsäure 757. — Chlorstearinsäure 757. — Einw. v. Essigsäureanhydrid auf Fettsäuren 757. — Siehe: Emaljanoff (M.).
Albrecht (A.), siehe: Prignitz (F.).
Alexander (H.), Darst. einer konservierend wirkenden Anstrichmasse 840*.
Allen (L.) u. Holde (D.), Gewinnung d. Rückstände von Fett 696*.
Allen (R. W.), Maximaldruck der Campherdampfes 1025. — Maximaldruck d. Naphtalindampfes 1027. — Naphtalindampf in Kohlengas 1048.
Allgemeine Acetylengasgesellschaft O. Falbe u. Borchardt, Carbidzuführung bei Acetylenentwicklern 448*.
Allgemeine Acetylengesellschaft Prometheus, Acetylenentwickler 1147*.
Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Heizkörper zum Anregen von Leuchtkörpern 1152*.
Allihn (F.), Ein vereinfachter Bunsenbrenner 2.
Alt (F.), Reliefartig verzierte, lederartige Wandbekleidungen 1255*.
Altmann (E.), Grundriß d. Chemie [378].
Altschul (J.), Tanocol 215. — Darst. eines gegen d. Magenverdauung resistenten Leimtannats 1115*.
Alvisi (U.), Neue Explosions- u. Detonationsstoffe 443. — Siehe: Giorgis (G.).
Amann (J.), Urometer 1247.
Amend (O. P.), Beizen tierischer Gespinstfasern 1255*.
Amthor (C.), 2 trügerische Rkk. 1105.
Anderlini (F.), siehe: Nasini (R.)
Anderson (W. C.) u. Roberts (J.), Gewinnung von Stickstoff bei der Kohlendestillation 443.
André (G.), Entw. der Mineralsubstanz während d. Keimens 305. — Umwandlungen d. organ. Substanz während der Keimung 822. — Umwandlungen, welche bei d. im Dunkeln entwickelten Pflanzen stattfinden 1228.
Andreas (E.), Sammlerelektroden 1151*.
Andrlík (K.) u. Staněk (V.), Best. der Oxalsäure im Diffusionssafte 149.
Angeli (A.), Nitroketone und Nitroderivate 723.
Angelico, siehe: Minunni (G.).
Anikin (W. P.), Schwankungen im Bestande d. Salze d. Salzseen des Kaspibassins 784.
Anilinölfabrik A. Wülfing, Elektrolytische Reduktion v. Halogennitrobenzolen etc. zu Azo- und Hydrazokörpern 1175*.
Ansel (O.), siehe: v. Pechmann (H.).
Anselm (F.) u. Zuckmayer (F.), Derivate d. Naphtalsäure 200.
Anselmino (O.), siehe: Auwers (K.).
Archbutt (L.) u. Deeley (R. M.), Lubrication and Lubricants [574].
Archetti (A.), Reduktion v. Quecksilber durch Einw. von Wasserstoffsuperoxyd 1211.
Archibald (J. H.), siehe: Mac Gregor (J. G.).
Arcy (A. L.), Elementary Chemistry [1049].
Armstrong (H. E.), Azo- und Hydrazoverbb. durch Brom 290.
Arndt (K.), Grundbegriffe d. allgemeinen physikalischen Chemie [835]. — Siehe: v. Knorre (G.).
Arndt (M.), Gasfilter mit Trockengefäß 1118*.
Arnold (V.), Das neutrale Hämatinspektrum 209. — Spektroskopie des Blutes 806.
Aronstein (L.) u. Meihuizen (S. H.), Molekulargew. d. Schwefels 392.
Arrhenius (S.), Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz 27..
Arrous (J.), siehe: Hédon (E.).
Arthus (M.), Eléments de Chimie physiologique [695].
Aschan (O.), Camphan 1101.
Ascher, Unterss. v. Butter u. Milch auf Tuberkelbacillen 307.
Ascoli (A.), Plasminsäure 43.
Ashworth (F.), siehe: French (W.).
Aston (E.), siehe: Guye (Ph. A.).
Aston (W. G.), siehe: Hewitt (J. T.)
Astre (Ch.), siehe: Ville (J.).
Astruc (A.), Alkalimetrie d. Amine 224. — Acidimetrie d. organ., mehrbasischen Säuren 513. — Siehe: Imbert (H.).
Atkinson (G. A. S.), siehe: Perman (E. P.).
Attix (J. C.), siehe: Meade (R. K.).
Atwater (M. D.), siehe: Wheeler (H. L.)
Aubel, siehe: Van Aubel.
Auchy (G.), Best. d. Graphits durch Ver-

ust 627. — Zurückhalten v. Feuchtigkeit durch Asbest 705.
iden (H. A.), Neue Osazone u. Tetrazone 204.
iderith (F.), siehe: Krissmanek (H.).
iger (V.), Neue Darstellungsmethode für d. Nitromethane 1263. — Diphenylmethanoloxyd 1291.
ilich (P.), Darst. eines steinartigen Überzuges auf Holzwaren 158*.
istin (M.), Konst. d. Ammoniummagnesiumarseniates d. Analyse 503.
iwers (K.), Aminsäuren u. Imide aliphatischer Dicarbonsäuren 15. — Kaliunlösliche Phenolbromide 33. — Phenolbromide aus as-o-Xylenol u. as-m-Xylenol 34. — Oxydationsprodd. v. Phenolen 182. — Vermischte kryoskopische Beobachtungen 499. — Konst. d. Oxyazokörper 1279.
iwers (K.) u. Anselmino (O.), Konst. v. Metaphenolhaloiden 338. — Abbau v. Phenolen durch Bromierung 333.
iwers (K.) u. Bartsch (W.), Nitrosoverbb. 499.
iwers (K.), Bartsch (W.), Dohrn (M.) u. Smith (H. M.), Kryoskopisches Verh. substituierter Phenole in Naphtalin 499.
iwers (K.) und Betteridge (F. H.), Kryoskopisches Verh. v. Oxyketonen in Naphtalin 499.
iwers (K.) u. Broicher (J.), Oxydationsprodd. v. Phenolen u. Phenolbromiden 186.
iwers (K.) u. Burrows (H.), Heptabromderivate d. as-o-Xylenols 41.
iwers (K.) u. Daecke (G.), Einw. v. Brom auf Oxybenzylalkohol 192.
iwers (K.) u. Dohrn (M.), Konst. d. Säureamide 87. — Kryoskopische Best. in Oxalsäuredimethylester 499.
iwers (K.) u. Ebner (A.), Oxydationsprod. d. Pseudocumenoltribromids 184.
iwers (K.) u. v. Erggelet (R.), Das Pentabromderivat d. as-o-Xylenols 39. — Einw. von Chloroform u. Alkali auf as-o-Xylenol 334.
iwers (K.) und Hampe (W.), Pentabromid d. as-m-Xylenols 38.
iwers (H.) u. Maafs (Th.), Dibrom-m-oxypseudocumylbromid 185.
iwers (K.) und Mann (G.), Best. des Mol.-Gew. zahlreicher Phenylhydrazone 279.
wers (K.) u. Mayer (F.), Derivate d. Bernsteinsäure 16. — Derivate der Methylbernsteinsäure 16. — Derivate der Isopropylbernsteinsäure 16. — Derivate d. fumaroiden u. maleïnoiden symmetrischen Methyläthylbernsteinsäure 17.
wers (K.) und Richter (W.), Einw. v. Brom auf m-Oxybenzylalkohol 193.
Auwers (K.) u. Schleicher (F.), Derivate d. asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure 16. — Derivate d. fumaroiden u. maleïnoiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäure 16. — Derivate d. fumaroiden und maleïnoiden symmetrischen Diäthylbernsteinsäure 17. — Derivate d. α-Camphersäure u. l-Isocamphers. 17.
Auwers (K.) u. Smith (H. M.), p-Azoxyanisol als kryoskopisches Lösungsmittel 499.
Auwers (K.) u. Traun (F. A.), Dibrom-p-oxymesitylalkohol 189.
Auwers (K.), Traun (F. A.) u. Welde (R.), Tribromderivate d. Pseudocumenols u. Mesitols 187. — Substituierte Phenylbenzyläther 190.
Auzenat (R.), Best. d. Jodsäure im Natriumnitrat 571.
Aykroyd (W. E.), (W. H.) u. (H. E.), Gleichzeitige Behandlung vieler Garnstränge 1254*.

Babcock (S. M.) und Russel (H. L.), Galaktose 480. 508. 560.
Bachert (M.) u. O'Neil (D. W.), Vorbehandlung v. zu imprägnierendem Holz 158*.
Bachofen (E.), Aschenanalyse einer Kokosnufs 481.
Badel (E.), siehe: Imbert (H.).
Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. von Isatin 237*. — Darst. von orangefarbenen substantiven Baumwollfarbstoffen mittels Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluylendiamin 380*. — Darst. v. Indigo 381*. — Darst. von schwarzen Polyazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-, bezw. α_3-monosulfosäure 381*. — Oxydationsmittel aus Persulfosäure 445*. — Erzeugung echter Druck- u. Färbetöne mit Hilfe v. Indigo 699*. — Blauer Farbstoff d. Naphtalinreihe 700*. — Überführung v. Dialphyldiamidoanthrachinonen in Halogenderivate 739*. — Darst. einer Sulfosäure d. Naphtazarins 880*. — Orangefarbene substantive Disazofarbstoffe mittels Nitro-m-phenylendiamin od. Nitro-m-toluylendiamin 1055*. — Darst. v. einfachen u. gemischten Indigorotfarbstoffen 1056*. — Darst. v. wasserlöslichen, gelblichroten bis rotvioletten Farbstoffen der Anthracenreihe 1080*. — Darst. v. Isatinen d. Benzol- u. Naphtalinreihe 1112*. — Darst. v. Oxyanthrachinonsulfosäuren 1178*. — Darst. eines grünen Farbstoffes d. Naphtalinreihe 1181*. — Darst. eines blauen Farbstoffes der Naphtalinreihe 1182*. — Darst. des bei d. Naphtazarindarst. entstehenden Zwischenprod. 1184*. — Darst. v. Nitrodiamidoanthrachinon-

sulfosäuren 1214*. — Darst. von Farbstoffen d. Anthracenreihe 1216*.
Bässler (P.), Felddüngungsversuche mit Kalidüngekalk und Fischguano 481. — Vergleichende Felddüngungsverss. mit Superphosphat u. Thomasphosphatmehl zu Sommerung 431.
Baeyer (A.), Ortsbest. in d. Terpenreihe 294.
v. Baeyer (A.), siehe: Schmidt (R.).
Baeyer (A.) u. Seufert (O.), s-Lakton d. 2,6-Dimethyloktan-3-olsäure 295.
Baeyer (A.) u. Villiger (V.), Einw. d. Caro'schen Reagens auf Ketone 295. 422. 1022.
Baier, siehe: Schmidtmann.
Baillie (Th. B.) u. Tafel (J.), Desoxycaffeïn 24.
Baker (G. S.) u. (W. K.), Maschine zum Überziehen kleiner Gegenstände mit einer fl. oder halbfl. Decke 840*.
Baker (H. B.), Dampfdichten v. getrocknetem Quecksilber u. Merkurochlorid 846. 1201.
Baker (J. L.) u. Pope (Th. H.), Mannogalaktan u. Lävulomannan, 2 neue Polysaccharide 847. 1206.
Balbiano (L.), Analytische Unterss. über d. Camphersäure 467.
Baldo (G. B.), Fördern bestimmter Mengen zweier Gase 1116*.
Baldoni (A.), Pankreassteine 264.
Balland, Zus. u. Nährwert d. Säugetiere, Vögel u. Reptilien 732.
Bamberger (E.), Geschichte d. Diazoniumsalze 333. — Oxydation wss. Arylhydroxylaminlsgg. 415. — Einw. v. Formaldehyd auf β-Arylhydroxylamine 969. — Berichtigung 1281.
Bamberger (E.) u. Baum (M.), 2,5-Xylylhydroxylamin 971.
Bamberger (E.) u. Blaskopf, Methylen-N,N-diphenylhydroxylamin 969—70.
Bamberger (E.) u. Brady (F.), Beschleunigende Wrkg. d. Alkalien auf d. Oxydation d. Phenylhydroxylamins 416. — Einw. d. Alkalien auf Arylhydroxylamine 542.
Bamberger (E.) u. Djierdjian (G.), Pyrrolaldehyd 669.
Bamberger (E.) u. Hill (A.), Direkte Oxydation v. Jodarylen 659.
Bamberger (E.) u. L'Orsa, Methylen-N,N-di-p-tolylhydroxylamin 970.
Bamberger (E.) u. Müller (J.), Einw. v. Stickstoffperoxyd auf Quecksilbermethyl 826. — Nitrosamine methylierter Nitraniline 411.
Bamberger (E.) u. Stiegelmann (A.), Einw. v. Nitrosoarylen auf asymmetrisch alkylierte Arylhydrazine 330. — Glyoxim-N-p-bromphenyläther 971.
Bamberger (E.) u. Tschirner (F.), Methylen-N,N-di-m-tolylhydroxylamin 970. — Einw. v. Diazomethan auf β-Arylhydroxylamine 971.
Bancroft (W. D.), Hydrate in Lsg. 242. — Das Verdünnungsgesetz 274. — Beziehungen d. physikalischen zur technischen Chemie 437.
Bandrowski (S.), Darst. v. Anheiz- u. Brennstoff 157*.
Bang (I.), Parachymosin 917.
Bardet (G.), Therapeutische Wrkg. d. sauren Salze d. Glycerinphosphorsäure 1036.
Barnes (B.), siehe: Wheeler (H. L.).
Barnes (H. T.), Umwandlung v. Hepta- u. Hexahydrat vom Zinksulfat in d. Clarkzelle 747.
Barnes (J.), Wss. Lsgg. v. Kaliumchlorid u. Kaliumsulfat 391. — Berechnung d. Leitfähigkeit wss. Lsgg., die Salzsäure u. Schwefelsäure enthalten 1057.
Barnstein (F.), siehe Kellner (O.).
de Barr (E.), Einw. v. W. auf gewisse α-, β- u. γ-halogensubstituierte Fettsäuren 14.
Bartelt (F.), Abfüllen von Mineralwasser 1149*.
Barth (G. W.), Röstvorrichtung 930*.
Bartlett (F. L.), Querstoßherd 934*.
Bartsch (W.), siehe: Auwers (K.).
Bary (P.), Fluoreszenz gewisser den Röntgen- u. Becquerelstrahlen ausgesetzter Metallverbb. 694.
Basin (J.), Leçons de Chimie [1049].
Baskerville (Ch.), Allgem. Verbreitung d. Titans 400. — Siehe: Langmeier (A. C.).
Basler chemische Fabrik, Darst. v. gelbroten, basischen Farbstoffen d. Phtaleïnreihe 702*.
Baudran (G.), Brechweinsteine 963.
Bauer (Ch.), Trockeneinrichtung 76*.
Bauer (P.), siehe: Busch (M.).
Bauer (W.), siehe: v. Pechmann (H.).
Baugé (G.), Doppelcarbonate d. Chromoxyduls 503.
Baum (M.), siehe: Bamberger (E.).
Baumgarten (H.) u. Reinle (O.), Vorrichtung zur Darst. v. Kartoffelwalzmehl 492*.
Baur-Thurgau (A.) u. Bischler (A.), Aldehydmoschus 286.
Baxter (G. P.), Einschluſs v. Wasserstoff durch Kobalt u. andere Metalle 95. — Siehe: Richards (Th. W.).
Bayley (Th.), Beziehungen zwischen d. Atomgeww. u. physikalischen Eigenschaften d. Elemente 163. — Beziehung zwischen Siedepunkt u. Schmelzpunkt bei den Kohlenwasserstoffen 402.
v. Bazarewski (S.), siehe: Leichmann (G.).
Bazlen (M.), siehe: Bernthsen (A.).

ach (W. H.), Thermokautervorrichtung
)29*.
Bechi (G.), Behandlung zusammen-
;esetzter Erze 1143*.
ck (C), Bestimmungsmethoden d. Cel-
ulose 1000.
ck (R.), Neues v. d. afrikanischen Di-
mantlagerstätten 367.
cke (F.), Whewellit v. Brüx 219.
cker, siehe: Schneider.
cker (H.), Elektrolytische Abscheidung
. Metallen 526*.
ckmann (H.), Massengalvanisierung
27*.
ckurts (H.), Alkaloidgehalt javanischer
ranatrinde 612. — Siehe: Frerichs (G.).
cquerel (H.), Die durch d. Strahlung
. Radiums hervorgebrachten Phospho-
szenzerscheinungen 161. — Strahlung
. Radiums 498. — Dispersion d. Strah-
ing d. Radiums 577. — Ablenkung d.
adiumstrahlen in einem elektrischen
elde 944. — Durchdringung d. Strah-
ing d. Radiums durch andere Körper
)58. — Durchlässigkeit d. Aluminiums
ir d. Strahlung d. Radiums. 1257.
ick, siehe: Kochen.
ial (A.), Gemischte Anhydride d.
:yklischen u. cyklischen Säuren 505. 535.
in (U.), Sublimationswärme d. Kohlen-
ure und Verdampfungswärme der Luft
'8.
rend (G.), Eis- u. Kälteerzeugungs-
aschinen [1002].
rend (R.) u. Dietrich (E.), Konst.
δ-Methylharnsäure 21.
rend (R.), Dietrich (E.) u. Porter,
tydation d. α-Dimethyluracils 22.
rend (R.) u. Grünwald (R.), Amino-
acil 21.
rend (R.) u. Meyer (F. C.), Einw.
Phenylisocyanat auf Aminocroton-
ireester 760.
rend (R.) u. Schreiber (H.), Brom-
iinocrotonsäureester 536.
rens (H.), Mikrochem. Technik [378].
rens (J.), Tabakspflanze 363.
ring (E.) u. Ruppel (W. G.), Im-
inisierende Substanz aus Tuberkel-
:illen 1119*.
erinck (M. W.), Chinonbildg. durch
'eptothrix chromogena u. Lebensweise
ses Mikroben 429. — Wrkg. d. Ben-
senföls auf d. Wachstum d. Kahm-
:es 562. — Schwefelwasserstoffbildg.
d. Stadtgräben 1034.
stein (F.), Handbuch d. organ. Chemie
5].
, Unters. eihaltiger Teigwaren 1002.
1.
(W.), Elektrolytische App. 932*.
kowski, siehe: Bischoff (C. A.).
in, siehe: Van der Bellen.
Bellier (J.), Best. d. Jodzahl v. Fetten
1109.
Bellon-Lencauchez (I. A.), Neues
System eines Gaserzeugers 157*.
Belugou (G.), siehe: Imbert (H.).
Bemmelen, siehe: Van Bemmelen.
Bémont (G.), siehe: Curie (P.).
Bendel (E.), Zentrifugen mit mehr als
einem Auffangmantel 492*.
Bendix, Gärung schwer vergärbarer
Zuckerarten 1136.
Bendix (E.) u. Wohlgemuth (J.), Rein-
darst. d. Glykogens 1207.
Bendixen (N.), Sterilisierung v. Milch 159*.
Bénech (E.), Einw. v. Phenylisocyanat
u. Phenylisothiocyanat auf zweibasische
Säuren 1017.
Benedicks (C.), Gadolinium 396.
Benedict (F. G.), Absorptionsapp. für
Elementaranalyse 1240. — Elementar-
analyse stickstoffhaltiger organ. Sub-
stanzen 1241.
Benoit (E.), Hydrogasometer u. Urometer
1188.
Bergell (P.) u. Blumenthal (F.), Iso-
lierung d. Pentose u. d. Methylpentose 518.
Berger (H.), Acetylenentwickler 638*.
838*. 1006*. — Aufspeicherung v. Ace-
tylen 1147*.
Berget (A.), siehe: Chappuis (J.).
Berghe, siehe: Van den Berghe.
Bergier (L.), Auskleidung v. Hohlkörpern
1144* — Überziehen d. Innenwände
v. Rohren mit Glas 1144*.
Bergmann (F. J.), Acetylenentwickler
448*. — Darst. reiner Essigsäure 1086*.
Bergt (W.), Das erste Anhydritvork. in
Sachsen 624.
v. Berkeley, Genauere Best. d. Dichte
d. Krystalle 621.
Berlin-Anhaltische Maschinenbau-
A.-G., Druckausgleich an Vorlagen 838*.
Bermbach (W.), Die wichtigsten Grund-
begriffe d. Elektrochemie [1049].
Bernatzik, Lehrbuch d. Arzneimittellehre
[885].
v. Berneck (R. M.), siehe: Bredig (G.).
Bernegau (L.), Aufschliefsen v. Kola-
nüssen 1007*.
Bernthsen (A.) u. Bazlen (M.), Hydro-
schweflige Säure 393.
Bersch (W.), Die moderne Chemie [574].
Berthelier (A. J. A.), Brennofen 156*.
Berthelot, Diamine 18. — Explosion d.
Kaliumchlorats 165. 1155. — Zusammen-
gesetzte Metallradikale 167. — Argon
u. seine Verbb. 277. — Rkk. d. Argons
u. Stickstoffs mit d. Quecksilberalkyl-
verbb. 277. — Verb. d. Schwefelkohlen-
stoffs mit Wasserstoff u. Stickstoff 497.
— Chem. Wrkgg. d. Lichtes, verglichen
mit d. Einww. d. dunklen elektrischen
Entladung 497. — Unterss. über d. Verb.

d. Stickstoffs mit Sauerstoff 498. — Harnsäurereihe 590. — Isomerie d. Sulfocyanverbb. 658. — Spez. Wärme d. Blutes 869. — Oxydations- u. Hydratationserscheinungen 1122. — Bildg. v. Alkohol u. Kohlensäure durch d. Gewebe d. Pflanzen 1122. — Trimethylen 1125. — Best. d. Elemente in d. organ. Verbb. 316. 1139. — Verbrennungs- u. Bildungswärme v. Jodverbb. 1192.
Berthelot u. Delépine, Milchsäure 168. — Das ammoniakalische Silbernitrat u. Argentammonium 278. — Metallderivv. d. Acetylens 280. — Verbrennungswärme einiger sehr leicht flüchtiger Fll. 1058.
Berthelot (D.), Association d. Moleküle bei d. Fll. 709. — Minimalvolum d. Fll. 799.
Berthelot u. Le Chatelier, Schnelligkeit d. Explosion d. Acetylens 1123.
Berti (P.), siehe: Bruni (G.).
Bertiaux (L.), siehe: Hollard (A.).
Bertram (J.) u. Helle (J.), Isofenchylalkohol 1101.
Bertrand (E.), Parry'scher Trichter 1142*.
Bertrand (G.), Ggw. d. Mannocellulose in d. Holzgewebe d. gymnospermen Pflanzen 207. 556.
Besana (C.), Fabrikation d. Caseïns zum technischen Gebrauch 634.
Besemfelder (E.), Gasretorten 383*.
Betteridge (F. H.), siehe: Auwers (K.).
Betti (M.), siehe: Schiff (H.).
Beutel (E.), Tolylbiguanide und Benzilbiguanid 851.
Beutner (C.), Vergasen für fl. Brennstoffe 447*.
Bey (S.), Physiol. Chemie d. Pentosen u. Methylpentosen 803.
Beyreuther (O.), Schmiermittel für Glasformen 1145*.
Beythien (A.), Bohrisch (P.) u. Deiter (J.), Chem. Unters. d. Thees 1001.
Beythien (A.), Gesundheitsschädlichkeit bleihaltiger Gebrauchsgegenstände 1169. — siehe: Bohrisch (P.).
Beythien (A.) und Hempel (H.), Genauigkeit d. Jörgensen'schen Verf. zur Best. d. Borsäure in Fleischkonserven u. Trennung v. Borsäure u. Borax 63.
Biddle (H. C.), Derivv. d. Isuretins d. Formhydroxamsäure 172.
Biedermann (K.), siehe: Jannasch (P.).
Bienstock, Unterss. über d. Fäulnis 212. 562.
Biermann (H.), Überführung d. fl. Schwefelphosphide in feste 79*.
Biginelli, W. u. Schlamm d. Grotten v. Santa Cesaria 873.
Bignami (C.) u. Testoni (G.), Petersilienöl 975.
Biilmann (E.), Darst. d. Akrylsäure aus Allylalkohol 961.
Biilmann (E.) und Wöhlk (A.), Darstellungsmethoden d. Akrylsäure 961.
Bijlert, siehe: Van Bijlert.
Bilharz (O.), siehe: Kleriti (L.).
Biltz (H.), Analyse anorg. Substanzen 73. — Phototropie 87.
Binz (A.), siehe: Preufs (L.)
Binz (A.) u. Rung (F.), Wirkungsweise d. Alkalis in d. Indigoküpe 1174.
Birchmore (W. H.), Stallmist 989.
Bischkopff (E.), siehe: Doebner (O.).
Bischler (A.), s.: Baur-Thurgau (A.).
Bischof (G.), Reduktion v. Bleiglätte 934*.
Bischoff (C. A.), Phenoxypropionsäuren u. Derivv. 1016. — α-Phenoxybuttersäure, -Isobuttersäure und -Isovaleriansäure u. deren Estuer 1017. — Verkettungen 1281. 1283. 1284. 1285. 1286. 1287. — Natriumkresolate u. α-Bromfettsäureester 1281. — Natriumxylenolate u. α-Bromfettsäureester 1283. — Carvakrol-, Thymol-, Pseudocumenolnatrium u. α-Bromfettsäureester 1284. — Natriumnaphtolate u. α-Bromfettsäureeester 1285. — Guajakolderivv. 1286. — Derivv. der drei Oxybenzoësäureäthylester 1287.
Bischoff (C. A.) u. Blumenfeld, Nitrierung d. α-Phenoxypropionsäure 1016.
Bischoff (C. A.) u. Belakowski, α-Salicyloxybuttersäure 1287.
Bischoff (C. A.) u. Con β-Napht-α-oxybuttersäureäthylester 1286.
Bischoff (C. A.) u. Lipschitz, α-Naphtoxy-α-buttersäureäthylester 1285.
Bischoff (C. A.) u. Dowgallo, β-Napht-α-oxyvaleriansäureäthylester 1286.
Bischoff (C. A.) u. Gerschun, α-Napht-α-oxyisobuttersäureäthylester 1286.
Bischoff (C. A.) u. Globadskoi, β-Napht-α-oxypropionsäureäthylester 1285.
Bischoff (C. A.) u. Kisliansky, α-Napht-α-oxypropionsäureäthylester 1285.
Bischoff (C. A.) und v. Krusenstiern (O.), Verseifung von Bromfettsäureestern 1287.
Bischoff (C. A.) und Mergenthaler, α-Salicyloxypropionsäure 1287.
Bischoff (C. A.) u. Ronthal, α-Salicyloxyisovaleriansäureäthylester 1288.
Bischoff (C. A.) u. Rzuchowski, α-Salicyloxyisobuttersäureäthylester 1287.
Bischoff (C. A.) u. Siw, β-Napht-α-oxyisobuttersäureäthylester 1286.
Bischoff (C. A.) und Slobodskoi, Napht-α-oxypropionsäureäthylester 1
Bischoff (C. A.) und Ssyrotschk Pseudocumenol 1285.
Biscons (M.), siehe: Izidore (A. F.
Bistrzycki (A.), Oxydation d. Hydrazobenzols in alkoholisch-alkalischer Lsg.
Blackman (W. L.), siehe: (K. J. P.
Blair (G. W.) u. Hays (H. J.), Darst. Glashohlgegenständen 837*.

laise (E. E.), α-α-β-Trimethyl-β-oxyadipinsäure 1014.
laise (E. E.) u. Blanc (G.), Aminocampholene 126. — Camphenylon 765.
lake (R. F.), siehe: Letts (E. A.)
anc (G.) Einw. v. Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid 199. 297.—Amine, welche d. Campherkern enthalten 347. 664. — Konst. d. Isolauronolsäure 906. 1156. — Siehe: Blaise (E. E.). — Siehe: Haller (A.).
asberg (E.) & Co., Kühlen von Fll. 790*.
askopf, siehe: Bamberger (E.)
afs, (E.), Erzeugung stickstoffarmer Heizgase 1146*.
au (H.), Trennung von Gasgemischen 929*.
eibinhaus (J.) u. Pettendorfer (A.), Imprägnierkesselanlage 839*.
eicher (M.), Die sedimentären Gesteine Portugals 780.
eier (O.) u. Kohn (L.), DD.-best. unter beliebigem Druck 385. — DD. d. Schwefels 393.
och (M.) u. v. Kostanecki (S.), β-Methyl-3-oxypheno-γ-pyron 671.
ochmann (R. H.), Physik [1049].
ue (A.), Korund in Ontario 779.
um (F.), Schilddrüse als entgiftendes Organ 209.
um (L.), Vork. v. Vanadin im luxemburgischen Hochofenbetriebe 1155.
ume (F.), App. zum luftfreien Füllen v. Flaschen 159*.
umenberg jr. (H.), Galvanische Batterien 1151*.
umenfeld, siehe: Bischoff (C. A.)
umenthal (F.), Sidonal, ein neues Gichtmittel 826. — Siehe: Bergell (P.).
yth (A. W.), Das ultraviolette Absorptionsspektrum d. Proteïde im Vergleich zu dem d. Tyrosins 205.
cchi (O.), Einw. v. Bromoform und Chloroform auf einige Pyrrole 817.
ck (J.), Sortierungen von Zuckerkrystallen 160*. — Wrkg. d. Caffeïns u. d. Theobrominz auf d. Herz 559.
ck (O.), Ringbrenn- u. Trockenofen 986*.
de (A.), siehe: Willstätter (R.).
denstein (M.), Die falschen Gleichgewichte 168. — Gasrkk. in d. chem. Kinetik [1002].
dländer (G.) Feste Lsgg. 163.
dmer (R.) u. Schwarzenbach (J.), Vorrichtung zum Auspressen von mit Flotten behandeltem Fasergut 1254*.
droux (F.), Umwandlung d. Essigsäureester d. Phenols, p-Kresols u. Thymols in d. Benzoësäureester 466.
eggild (O. B.), Epistolith 1306.
ehm (C.), siehe: Pauly (H.).
ehm (M.), Knallgassprengpatrone 1052*.
Böhm (R.), siehe: Muthmann (W.).
Boehm (W.), Sprengpatrone 495*. — Selbstzünder Glühkörper 638*.
Böhme (E. R.), Darst. moosartiger Pflanzenteile 1254*.
Boehringer (C. F.) & Söhne, Darst. methylierter Harnsäuren 270*. — Darst. v. reinen Albumosen 1007*. — Darst. alkylierterOxymethylenharnsäuren 1083*. — Darst. von Monoformaldehydverbb. alkylierter Harnsäuren 1084.* — Darst. v. Chlorparaxanthin aus 1,7-Dimethylharnsäure 1087*. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus Alloxan u. Phenolen 1113*. — Darst. aromatischer Amidoaldehyde 1114*. — Darst. sauerstoffärmerer Basen aus alkylierten Xanthinen 1175*.
Boekhout (F. W. J.), Dextranbildner 919.
Boeris (G.), Perowskit 779.
Börner (K.), Die isomeren Formylphenylessigester 122.
Boeseken (J.), Rk. v. Friedel u. Crafts 756.
Boettcher (O.), Acetylenentwickler 1147*.
Böttger (W.), Best. d. Mangans als Pyrophosphat 1140.
Bogert (M. T.) und Gotthelf (A. H.), Neue Synthese in d. Chinazolingruppe 914.
Bohr (Ch.), Löslichkeit d. Kohlensäure in Alkohol zwischen —67° u. +45° C. 578.
Bohrisch (P.), siehe: Beythien (A.).
Bohrisch (P.) u. Beythien (A.), Schmutzgehalt d. Milch 1299.
Bohy, Gallay & Co., An jeder Reibfläche entzündliche Zündmasse für Streichhölzer 888*.
du Bois (H.) u. Liebknecht (O.), Molekulare Susceptibilität d. Salze seltener Erden 93. 947.
Bokorny (Th.), Zers. von Eiweifsstoffen durch Säuren 48. — Vork. v. Albumin, Albumose u. Pepton in d. vegetativen Pflanzenteilen 1133.
le Bon (G.), Phosphoreszenz 937.
Bonavia (A.), siehe: Plancher (G.).
Bone (W. A.) u. Sprankling (C. H. G.), Die sym-Dipropyl-, sym-Diisopropyl- u. αα'-Propylisopropylbernsteinsäuren 846*. 1205.
Bonjean, siehe: Zune.
Bonnefoi (J.), Verbb. d. Lithiumchlorids mit Äthylamin 282.
Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud u. Marnas, Oxydation zu Bariumsuperoxyd 935*.
Boorsma (S. E.), Curangin 298.
Boot (J. C.), Entfärben v. Zuckerlsgg. durch Zink u. schweflige Säure 697*. — Entfärben v. Zuckerlsgg. durch schweflige S. 697*.
Borchers (W.), Ausführung elektrischer Schmelzprozesse 76*.

Bordas (F.), Erstarrung d. W. 841.
Bordier (H.), Spez. Wärme d. Blutes 869.
Borgolte (W.), Cementartiges Bindemittel 446*.
Bornemann (G.), Entwickelung d. Fettindustrie im 19. Jahrhundert 684. 789. 1047.
Bornträger, Zusatz schwefligsaurer Salze zum Fleische 682.
Bornträger (H.), Rasche Lsg. v. geglühtem Eisenoxyd in Salzsäure 899. — Einfache Unterscheidung v. Knochenleim, Dextrin u. arabischem Gummi 1109. — Nachw. d. Borsäure in Boraten 1140. — Analyse v. Molybdänlegierungen 1140.
Boremans (Gebr.), siehe: Soxhlet (E.).
Borsche (W.), Benzolazosalicylaldehyd 1288.
Bose (E.), Praktische Form v. Normalelementen u. Normalelektroden 796. — Siehe: Abegg (R.).
Bosnische Holzverwertungs-A.-G., Meilerofen 888*.
Bosse (H.), Entwässern von Diffusionsschnitzeln 492*.
Bottomley (J. F.) und Perkin jr. (W. H.), Kondensation v. Formaldehyd mit Malonsäureester 536. 802.
Bouchard (Ch.) u. Desgrez (A.), Umwandlung des Fettes in Glykogen im Organismus 959.
Boudouard (O.), Gesetze d. chem. Gleichgewichte 452. 749.
Bougault (J.), Einw. v. Jod auf Antipyrin 507. — Jodantipyrin 507. — Verbb. d. Jodantipyrins mit Quecksilbersalzen 725.
Bouilhac (R.), Wachstum einiger Süſswasseralgen 433.
Bouilliant (A. M. P.), Pflanzliche Fasern zu degummieren 639*.
Boult (A. J.), Gewinnung von Metallen aus Erzen 1148*.
Bourcet, siehe: Charrin.
Bourcet (P.), Absorption v. Jod durch d. Pflanzen 44. 352. — Analyse d. Mineralw. v. Jouhe bei Dôle 784.
de Bourgade (R. L. E.), siehe: Lance (D.).
Bourgeois (E.), Konst. d. Metallsalipyrine 201. — Bereitung einiger aromatischer Thiole 252.
Bouriez (A.), Klinisches Urometer 486.
Bourquelot (E.) u. Hérissey (H.), Lösliche Fermente während d. Keimung 557. — Seminase 727. 1133. — Reservekohlehydrate d. Samen v. Luzerne u. Foenum graecum 822.
Bourry (Ch. S.), Trockentunnel 1117*.
Bourry (H.), siehe: Grandmougin (E.).
Bouty (E.), Progrès de l'Electricité [268].
Bouveault (L.), Synthese v. Cyklopentanderivv. 195. — Konstitutionsformel d. Camphers 198. — α-Dimethylisokrotonsäure (2-Dimethylbutinsäure-3) 250. — Totalsynthese d. Campherphorons 604. 767.
Bowing (J.), App. zum Verkoken 1147*.
Bowtell (N. E.) u. Perkin jr. (W. H.), Einw. v. alkoh. Kalilauge auf Monobromglutarsäureester 284.
Bradburg (R. H.), Racemismus 1060.
Brady (F.), siehe: Bamberger (E.).
Bräuer (P.), Aufgaben aus d. Chemie u. physik. Chemie [695].
Braeutigam (W.), Nachw. u. Bildg. v. Vanillin in d. Kartoffelschalen 728.
Brahm (C.), Chinosol 50.
Brakes (J.), Best. d. Titansäure in Eisenerzen 435.
Braren (W.) u. Buchner (E.), Pseudophenylessigsäure 811.
Braun, siehe: Hartmann.
Braune (C.), Pasteurisierapp. für Milch 697*.
Braunschweigische Maschinenbau-Anstalt, Rühr- u. Kühlvorrichtung 526*
Brearley (H.), Best. d. Kohlenstoffs in Metalllegierungen durch direkte Verbrennung 689.
Brearley (H.), siehe: Ibbotson (F.).
Brecher (A.), siehe: Jung (C.).
Bredig (G.), Kolloidales Kadmium 531.
Bredig (G.) und v. Berneck (R. M.), Platinkatalyse u. chem. Dynamik d. Wasserstoffsuperoxyds 323.
Bredig (G.) u. Coehn (A.), Kolloidale Lsgg. 531.
Bredt (J.), Konst. d. Camphers u. seiner Derivv. 259.
Bredt (J.) u. Hof (H.), Chloryl- u. Bromylphtalimid 421.
Bredt (J.) u. Jagelki (W.), Camphenylanaldehyd u. Camphenilansäure 259.
Bredt (J.) u. Kershaw (J. B. C.), Einw. v. Salpetersäure auf SS. d. Fettreihe 325.
Bregowsky (I. M.), siehe: Ford (A. P.).
Breitenstein (A.), Kryofin 872.
Bremer (H.), Margarinekennzeichnung 232. — Prüfung d. Margarine u. Butter auf Sesamöl 374. — Eiweiſspräparate aus Fleisch 1008*.
Breukeleveen, siehe: Van Breukeleveen.
Breusing (E.), Unterss. über Breithaupt's Manganocalcit 1076.
Breustedt (G.), Isolierung v. Glykogen aus Pferdefleisch und aus Fleischpräparaten 482.
de Brévans (J.), Nachw. von Saccharin in Nahrungsmitteln 1105.
Bridge (J. L.) u. Morgan (W. C.), Die Äther d. Isonitrosoguajakols 293.
Brieger, Das Wesen der Ehrlich'schen Diazork. 373. — Unterss. über Pfeilgifte 510.
Brighetti (C.), Zus. v. Apios tuberosa 914.

Briquette Coal Comp, s.: Corning.
Britton, siehe: Johnson.
Brochet (A.), Elektrolytische Bildg. des Kaliumchlorats 842. — Elektrolyse des Chlorkaliums 452. 945.
Brögger (W. C.), Eruptivgesteine d. Kristianiagebietes 220.
Broicher (J.), siehe: Auwers (K.).
Bromberger Schnitzelmesserfabrik, Schnitzelpresse 1150*.
Browett (A.), Carbidpatrone 447*.
Brown (C.), Osmotischer Vers. 1192.
Browning (K. C.), siehe: Adie (R. H.).
Browning (P. E.), Titrimetrische Best. d. Cers 65. — Best. d. Thalliums 572.
Browning (P. E.) und Cutler (W. D.), Einw. d. arsenigen S. auf Ceroxyd 65.
Browning (P. E.), Hanford (G. A.) u. Mall (F. J.), Titrimetrische Best. des Cers 65.
Browning (P. E.) u. Hutchins (G. P.), Best. d. Thalliums als Chromat 318. 435.
Browning (P. E.) und Lynch (L. A.), Best. des Ceroxalates durch Permanganat 65.
Brühl (E.), siehe: Friedheim (K.).
Brühl (J. W.). Antwort an Herrn Hantzsch 466.
Brugnatelli (L.), Anatas u. Brookit v. d. Piatta grande bei Sondalo 920.
de Bruijn (B. R.), Bijdrage tot de kennis der Evenwichten met twee Vloeistofphasen [378].
Brumm (M.), siehe: Kornacher (F.).
Brumm (R.), siehe: Kornacher (F.).
Bruner (L.), Hydrolyse d. Salzlsgg. 532.
Bruni (G.), Physiol. Wrkg. d. Formaldehyds 51. — Gegenseitige Löslichkeit v. Fll. 707. — Das Erkennen racemischer Verbb. 708.
Bruni (G.) u. Berti (P.), Kryoskopisches Verh. der in Ameisens. gelösten Nitroderivv. 1258.
Bruni (G.) u. Gorni (F.), Feste Lsgg. u. isomorphe Mischungen 708.
Brunner (K.), Synthese v. Indolinbasen 12.
Brunnmayr (H.), Darst. des Dimethyl-1,2,3,5-phentetrols 599.
Bruno (G. G.), Erregbarkeit d. Mucosa d. Verdauungskanals 916.
Brussow (S.), Bildungsgeschwindigkeit v. Olefinen 1063.
de Bruyn (B. R.), Gleichgew. mit 2 fl. Phasen 530.
de Bruyn (C. A. L.), siehe: Van Ekenstein (W. A.).
de Bruyn (C. A. L.) u. Van Ekenstein (W. A.), Darst. d. Formose mittels amorphen Bleihydroxyds 329. — Die d-Sorbose u. l-Sorbose 758.
Bruyning jr. (F. F.) und Van Haarst (J.), Blaus. d. Samen d. Gattung Vicia 208.
Bucher (J. E.), Einw. v. Äthyljodid auf Weinsäureester u. Natriumäthylat 404.
Buchner (E.), Entgegnung an R. Willstätter 811. — Siehe: Albert (R.). — Siehe: Braren (W.).
Buckow (W.), siehe: Pschorr (R.).
Budzinski (L.) und Schuwaloff (B.), Stahlverbesserungspulver 934*.
Büchner (L.), Darst. v. Alkaliphosphaten 935*.
Bülow (C.), Fettaromatische Azo- u. Diazokombinationen des Paraphenylendiamins 463.
Bülow (K.), Oxalsäurebest. in sauren Rübenblättern 374. — Best. der resorbierbaren Eiweifsstoffe in Futtermitteln 831.
Bütschli (O.), Unterss. über Mikrostrukturen d. erstarrten Schwefels [1002].
Büttner (W.), Vereinfachter Extraktionsapp. 82. 1122.
Buffington (L. S.), Calciumcarbidpatrone 448*. — Acetylenentwickler 1147*.
Bull (H.), Analyse von Thranen 151. — Best. stark ungesättigter Fettss. in den Thranen 231.
Bullnheimer (F.) u. Seitz (E.), Kupferoxydalkalitartrate u. Fehling'sche Lsg. 965.
Bumb (H.), Elektrolytisches Entkohlungsverf. 384*.
v. Bunge (G.), Kochsalzgehalt des Knorpels 51.
Burchard (A.), Harnstoffzers. 561.
Burger (H. J.), Buntdruckverf. 697*.
Burgess (C. F.), Reinigung von Metalloberflächen auf elektrolytischem Wege 439.
Burkhardt (A.), Zirkulationstrockenkanal 1118*.
Burrows (H.), siehe: Auwers (K.).
Burton (G. D.), Gerben u. Färben von Häuten 1152*. — Enthaaren v. Häuten 1152*.
Busch (M.), Biazolreihe 1160.
Busch (M.) und Bauer (P.), Prodd. der Einw. v. Hydrazin auf Thioharnstoffe 1073.
Busch (M.) u. Heinrichs (C.), Umwandlung v. Tetrazin- in Triazinderivv. 672.
Busch (M.) u. Lingenbrink (E.), Hydrazone d. Dithiokohlensäureester 1129. — Einw. v. Jodmethyl auf Dithiobiazolondisulfide 1160.
Busse (W.), Bildg. des Vanillins in der Vanillinfrucht 557.
Buttenberg (P.), siehe: Abel (R.).
Byers (H. G.), siehe: Morse (H. N.).

Cajola (A.) und Cappellini (A.), Verseifung in organ. Lösungsmitteln 955.
Calhane (D. F.) und Wheeler (P. M.), Konst. d. α-Dibromdinitrobenzols 286.

Callenberg (E.), Darst. v. Sprengstoffen 1150*.
Callsen (J.), siehe: Schmidt (E.).
Calm (C. E.) und Shinert (J. G.), Bakteriologie d. Milch 730.
Calvert (H. T.), Die Dielektrizitätskonstante d. Wasserstoffsuperoxyds 845.
Camerer jr. (W.) und Söldner, Chem. Zus. d. Neugeborenen 675.
Cameron (F. K.), siehe: Emery (J. A.).
Campbell (E. D.) u. Thompson, Thermochemie d. Eisens u. Stahls 1155.
Camps (R.), Synthese von α- u. γ-Oxychinolinen 137. 426.
Candussio (G.), Ein neues Reagens auf Phenolverbb. 1038.
Cantamessa (S.), Il Vino, sua produzione, conservazione e commercio [835].
Cappallini (A.), siehe: Cajola (A.).
Carbayo (J. M. B.), Tratado de Quimica inorganica [1049].
Carles (P.), Natürl. Pflanzengelees 1229.
Carlson (B.), Darst. v. Calciumcarbid 148.
Caro (N.), siehe: Frank (A.).
Caron (A.), Massenkulturen von Bodenbakterien 80*.
Carpenter (H.), Synthese d. Tetraphenylcyklopentans 249.
Carta-Satta (C.), siehe: Minunni (G.).
Casali (A.), Best. d. löslichen Anhydrids in d. Thomasschlacken 62.
Caspari, Eiweifsumsatz und -ansatz bei Muskelarbeit 1135.
Cassella (L.) & Co., Darst. neuer Polyazofarbstoffe 320*. — Darst. eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffes 1056*. — Darst. v. α_1-α_4-Diamido-β_1-β_4-dioxynaphtalin 1116*. — Darst. gelbroter basischer Farbstoffe der Phtaleïnreihe 1182*. — Darst. primärer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-α_3-disulfos- 1214*. — Darst. v. zweifarbigen und Kreponeffekten auf wollener Stückware 1254*.
Caubet (F.), Verflüssigung von Gasgemischen 941. — Verflüssigung der Gasgemische v. CO_2 u. SO_2 941.
Causse (H.), Das verdorbene Brunnenw. d. Stadtteile la Guillotière u. les Brotteaux in Lyon 732. — Nachw., Best. u. Veränderung d. Cystins in d. verdorbenen Wässern 877. — Ggw. v. Tyrosin in verdorbenen Brunnen 1239.
Cavalier (J.), Phosphorsäureester 102.
Caven (R. M.), Rk. zwischen Kupfersulfatlsg. u. Magnesium, Zink u. Eisen 166.
Cazeneuve (P.), Synthese der Parabans. 107. 252.
Cazeneuve (P.) u. Moreau, Darst. der Carbazide 290. 465.
Cečelsky (J.), Ein Kondensationsprod. d. Trimethylphloroglucins 119.
Cedivoda (F.), siehe: Zulkowski (K.).
Cellarius (R.) und Lehmann (C.), Absorption v. Gasen 636*.
Censi (J.), Einw. des Chloressigsäuremethyläthers auf d. tertiären Basen 594.
Cesaris-Demel (A.), Das verschiedene Verh. einiger Mikroorganismen in einem gefärbten Nährmittel 509.
Chambers (V. J.), siehe: Jones (H. C.).
Chapelle (Ph.), Best. reduzierender Zucker 694. 878. 1108.
Chapman (A. C.), Unterscheidung von Hopfen u. Quassia 693.
Chapman (E. M.), siehe: Lapworth (A.).
Chappuis (J.) und Berget (A.), Leçons de Physique générale [1049].
Charabot, Les Parfums artificiels [26…].
Charabot (E.), Entstehen der Terpenbestandteile im Bergamottöl 260. — Entstehen d. Terpenverbb. in d. Lavendel 506. — Entstehen v. Verbb. d. Mentholreihe in d. Pflanzen 728. — Modifikationen, welche das Lavendelöl während d. Vegetation erleidet 765. — Veränderungen u. Wanderungen d. Linaloolverbb. bei d. Pflanzen 765. — Einfl. einer wirksamen Vegetation auf d. Bildg. v. Thujon u. Thujol 1025.
Charitschkoff (K.), Verfälschung v. Firnissen 439.
Charpy (G.), siehe: Gautier (H.).
Charrin (A.) u. Bourcet, Schwankungen d. Jodgehaltes d. Schilddrüse Neugeborener 1036.
Charrin (A.) u. Guillemonat (A.), Das Leberglykogen während d. Schwangerschaft 825.
Chattaway (F. D.) u. Orton (K. J. P.), Substituierte Stickstoffbromide 288. — Substituierte Stickstoffchloride 179. 505. — Substituierte Stickstoffchloride und Stickstoffbromide, die sich von o- u. p-Acettoluid ableiten 1275.
Chattaway (F. D.), Orton (K. J. P.) u. Hurtley (W. H.), Anilide 289.
Chavastelon (R.), Trennung d. seltenen Erden 876.
Chemische Fabrik auf Aktien, Desinfizieren mittels Formaldehyds 791*. — Desinfektion mit Formaldehyd 791*. — Beschwerung v. Seide 840*. — Darst. v. in d. Hydroxylgruppe substituierten Alkaminen u. Alkamincarbonsäureester 1081*. — Darst. v. Alkalimetallverbb. v. γ-Oxypiperidinen 1082*. — Unlöslichmachen v. Caseïn, Albumosen u. d. Umwandlungsprodd. d. Leimes oder der Gelatine 1088*.
Chemische Fabrik f. Beleuchtungswesen, Darst. arsen- od. antimonhaltiger Glühkörper 838*.
Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co., Galvanische Primär- u. Sekundärbatterien 1151*.

hemische Fabrik Griesheim, Reinigung v. Rohätzalkalilaugen 1143*.
hemische Fabrik Rhenania, Darst. hochprozentiger Salpeters. 685*.
hemische Fabrik vorm. Sandoz, Überführung v. Sulfoxyindophenolthiosulfoss. in die Chromlacke v. Thiazinfarbstoffen 494*. — Darst. von Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäuren 1216*. — Darst. von Oxy- u. Sulfooxyindophenolthiosulfoss. 1253*.
henal, Ferron, Douilhet & Cie., Gewinnung v. Chlor od. Salzs. 636*.
hénau (O.), Unters. d. Kautschukwaren 1310.
hevrier (G.), Pratique industrielle des Courants alternatifs [1141].
hiaraviglio (D.), siehe: Van't Hoff (J. K.).
hikashigé (M.), siehe: Kuhara (M.).
hilesotti (A.), Brechungsvermögen einiger Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Benzolkernen 797.
hodat (R.), Fermente 1250.
hoffat (P.), Mesozoische Dolomite Portugals 783.
hristensen (Ch.), Narsarsukit 1306.
aassen (U.), Formel zur Berechnung der Zus. von Sirupen in verschiedenen Sättigungszuständen bei verschiedenen Temperaturen 1250.
aisen (L.) u. Haase (E.), Acetylierung d. Acetessigesters 1204.
ark (J.), Analyse v. Kupfer etc. 629. — Trennung v. Wismut u. Blei 629.
ark (M. E.), siehe: Kastle (J. H.).
arke (F. W.), Atomgeww. 745.
arke (F. W.) u. Steiger (G.), Einw. v. Chlorammonium auf Analcim und Leucit 566. — Einw. v. Chlorammonium auf Natrolith etc. 1302.
assen (A.), Unlösliche Eiweifskörper 1149*.
auser (R.), Bromsubstitutionsvermögen d. Kresole 118.
emen (J.), siehe: v. Walther (R.).
ennell (J. E.), Kupferbest. in Cyanidsgg. 628.
erc (A.), siehe: Achard (Ch.).
erc (L. P.), La Chimie du photographe [695].
owes (G. M.), siehe: Tollens (B.).
owes (G. H. A.) und Tollens (B.), Quantitative Best. v. freiem u. als Methylen gebundenem Formaldehyd 374. — Formaldehyd- oder Methylenderivv. d. SS. der Zuckergruppe 455.
ymer (W. R.), siehe: Mabery (Ch. F.).
chius (F.), Neue praktische Exsikkatoren 1121.
e (W. H.), Aufrollen v. Blattmetall 382*.
ehn (A.), siehe: Bredig (G.).
Coen (E.), Bis-Phenyläthylentetrahydropyroncarbons. 725.
Cohen (E.), Sammlung von Mikrophotographien v. Mineralien u. Gesteinen [73]. — Best. v. Umwandlungstemperaturen 274. — Neue Art Umwandlungselemente 390. — Jacobus Hendricus van't Hoff [522]. — Physikalisch-chem. Studien am Zinn 950.
Cohen (E.) und Van Eijk (C.), Physikalisch-chem. Studien am Zinn 389.
Cohn (F.), siehe: Zycienski (M.).
Cohn (G.), Physiologie u. Pharmakologie d. Caffeïngruppe 211.
Cohn (P.), Einw. von Menthol auf Acetessigester 904.
Cohn (P.) u. Fischer (A.), Chlor-m-phenylendiamin 1274.
Cohn (P.) u. Taufs (S.), Acetessigsäurementhylester 847.
Cohn (R.), Bildg. v. Basen aus Eiweifs 982. — Siehe: Rosenheim (A.).
Cohnheim (O.) u. Krieger (H.), Best. der gebundenen Salzsäure im Magensaft 996.
Cojazzi (F.), Energie einiger Oxysulfonsäuren 801.
Cole (G. A. J.), Flammenrk. d. Kaliums in Silikaten 56.
Collins (E.), siehe: Richards (Th. W.).
Collins (H. F.), Metallurgy of Lead and Silver [268].
Colman (J.), siehe: Gabriel (S.).
Colman (H. G.) u. Smith (T. F.), Best. d. Naphtalins im Steinkohlengas 877.
Colomba (L.), Gips- u. Anhydritlagerstätten in d. Umgebung v. Oulx 310.
Colson (A.), Gegenseitiger Ersatz d. Metalle 99. — Volum. Best. d. Wasserstoffs 533.
Comboni (E.), Anw. d. Glucose d. Stärkemehls in d. Jahren schlechter Weinernte 1045.
Compagnie Electrique du Phosphor, Billandot & Cie., Kondensation von Phosphordämpfen 575*.
Compagnie Électro-Métallurgique des Procédés Gin et Leleur, Behandlung v. Erzen im elektrischen Ofen. 1152*.
Con, siehe: Bischoff (C. A.).
Condelli (S.), siehe: Ulpiani (C.).
Conrad (H. E.), siehe: Werner (A.).
Conroy (J. T.), Prüfung v. Aceton 1038.
Cook (C. G.), Doppelhaloide d. Zinns mit d. aliphatischen Aminen u. mit Tetramethylammonium 281.
Cooper (A. J.), Elementary practical Chemistry [695].
Cooper (H. C.), Stereoisomerie u. racemische Verbb. 904.
Coppock (J. B.), Volumetric Analysis [1049].

de Cordemoy (H. J.), Gommes Résines d'origine exotique [1050].
Cordier (J. A.), Recherches sur les Levures du vignoble de Champagne [786].
v. Cordier (V.), Einw. v. Chlor auf metallisches Silber im Licht u. im Dunkeln 949.
Cormack (W.), siehe: Walker (J.).
Cormimboeuf (H.), Gehaltsbest. von Wasserstoffsuperoxyd 64.
Corning (G.) u. (E.) u. Briquette Coal Comp., Darst. v. künstl. Brennstoff 1005*.
Correl (F.), Kühlvorrichtung 1117*.
Cotta (G. C.), siehe: Venturini (V.).
Cotton (S.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Harn 50. — Oyydation d. Harns 483.
Councler (C.), Cellulosebest. 1247.
Coupin (H.), Giftigkeit d. Erdalkaliverbb. für höhere Pflanzen 869.
Couquet (H. C.), siehe: Pozzi-Escot (M. E.)
Courant (E.), Elektrolyt für cyankalische Bäder 384*.
Cousin (H.), Darst. d. Tetrachlor u. Tetrabrom-o-chinons 189. — Les Pyrrol et ses dérivés [269].
Cowper-Coles (S.), Die elektrolytische Abscheidung v. Chrom 489.
Cramer (E.), Schädlichkeit d. Ringofengase für d. Vegetation 982.
Crépieux (P.), siehe: Reverdin (F.).
Crossley (A. W.), Einw. v. Mesityloxyd auf Natriummalonsäureäthylester 1069.
Crossley (A. W.) u. Le Sueur (H. R.), Konstitutionsbestimm. d. Fettsäuren 167. 326.
Crotogino (F.), siehe: Küster (F. W.).
Cuniasse (L.) u. Zwilling (R.), Modes opératoires des Essais du commerce et de l'industrie [378].
Curie (P.), Bemerkungen zu einer Mitteilung v. Le Bon 1192.
Curie (P.) u. Frau, Chem. Wirkgg. d. Becquerel'schen Strahlen 85.
Curie (P.) u. Frau u. Bémont (G.), Eine neue, stark Strahlen aussendende Substanz, welche in d. Pechblende enthalten ist 3.
Curie (S.), Das Atomgew. d. Metalles, welches in dem strahlenaussendenden Bariumchlorid enthalten ist 4.
Curtel (G.), Physiol. Erscheinungen, welche die Chlorose beim Weinstock begleiten 1138.
Curtis (W.), Klären d. Abwässer v. Papier- u. Papierstofffabriken 76*.
Curtius, Robert Wilhelm Bunsen [835].
Curwen (J. S.) u. Herbert (A.), Waschmittel für lithographische Steine 698*.
Cutler (W. D.), siehe: Browning (Ph. E.).
Czapek (F.), Wurzelausscheidungen 364. — Chemie d. Zellmembrane bei Laub- u. Lebermoosen 1081.

Daecke (G.), siehe: Auwers (K.).
Dafert (F. W.), Demonstrationsdüngungsverss. 831.
Dahl & Co., Schwarzer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoff 701*. — Derivv. d. Diphenylamins 742*.
Dains (F. B.), Einw. gewisser sauberer Reagensien auf substituierte Harnstoffe 1127.
Daly (R. A.), Eine neue Hornblendevarietät 484.
Dam, siehe: Van Dam.
Dame (P.), Pottevin (H. J.) u. Piat (A.), Abdichtungsvorichtung für Filterplatten 790*.
Dana (J. D.), The System of Mineralogy [269].
Daneel (H.), Chem. Gleichgew. u. elektromotorische Kraft 5.
Darbishire (F. V.), siehe: Kahlbaum (G. W.).
Darby (J. H.), Gewaschene Kohle 527*.
Darier (G.), siehe: Terrisse (H.).
David (H.), Mercerisieren, Färben, Waschen etc. 1052.
Davidson (C.), Best. d. Salpetersäurestickstoffs 786.
Davis (G. D.), Gewinnung v. Glycerin 1045.
Davis (J. H.), Merriman (L. L.) und Jessurun (A. E.), Überziehen v. Flächen mit Farbe, Lack u. dgl. 1053*.
Davis (J. H.), Merriman (L. L.), Jessurun (A. E.) u. Rummler (W. R.), Verteilen v. Farbe, Lack u. dgl. auf d. Oberfläche einer Tragfl. 1256*.
Davis (W. A.), Esterifikation v. β-Naphtolderivv. 131. 349.
Dawson (H. M.), siehe: Smithells (A.).
Dawson (H. M.) u. Williams (P.), Best. d. Übergangstemperaturen 86. — Die beständigen Hydrate d. Manganchlorids 277.
Dawson (M.), Nitragin u. die Natur u. Funktionen d. Wurzelknöllchen d. Leguminosen 773.
Dean (G.), Atomgew. d. Stickstoffs 89. 506.
Debierne (A.), Actinium 1059.
Deborde (J.), Darst. eines gummi- oder kautschukartigen Stoffes 839*.
Debuchy (E.), Antiseptische Gase 355.
Debus (H.), Erwiderung an Kahlbaum 36.
Declercq (J.), Darst. v. Malz 697*.
Deeley (R. M.), siehe: Archbutt (L.).
Defacqz (E.), Wolframdiphosphid 1013.
Degener (P.), Entfernung v. Chlor oder Chlorkalk aus Abwässern 791*.
Degrange (E.), siehe: Duparc (L.).
Deichler (Ch.), Darst. v. Farbstoffen durch Kondensation v. Anthrachinon u. Anthrachinonderivv. mit Resorcin 1212*.
Deissler (F.), Trockentrommeln 1117*. — Röhrentrockner 1118*.

eiter (J.), siehe: Beythien (A.).
elacroix (A. E.), Antimonsäuren und Antimoniate 244.
elange (R.), Eugenol, Safrol u. Propylbrenzkatechin 812. — Siehe: Mouren (Ch.).
elépine (M.), Metallderivv. d. Salicylhydramids 123. — Einw. v. Methylensulfat auf Benzylalkohol 249. — Methylensulfat od. Schwefelsäuremethylal 101. 249. — Siehe: Berthelot.
elépine (M.) u. Hallopeau (L. A.), Oxydationswärme d. Wolframs 100.
elépine (M.) u. Rivals (P.), Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd u. Salicylhydramid 123.
ellwik (C.), Darst. v. Wassergas 157*.
emarçay (E.), Das Spektrum einer radioaktiven Substanz 4. — Spektrum d. Radiums 4. — Vork. v. Vanadium, Molybdän u. Chrom in d. Pflanzen 400. — Neue Methode zur Fraktionierung einiger seltener Erden 1011. — Samarium 1199.
emichel, Titration d. Wasserstoffsuperoxyds 225.
enayrouze (L.), Gasglühlichtbrenner 525*.
enecke (H.) & Co., Belüftung eines Raumes mit kalter Luft 383*.
enigès (G.), Oxydation d. Citronensäure u. Apfelsäure 328. — Neue Farbrk. d. Tyrosins 735.
erakas (J.), siehe: Herczeg (S.).
errien (E.), Löslichkeit d. Benzophenons 814.
esgrez (A.), siehe: Bouchard (Ch.).
esmaroux (J.), Sterilisieren v. W. 491*.
eussen (E.), Westindisches Sandelholzöl 858.
eutsche Carbid- u. Acetylengesellschaft, Darst. einer Acetylenkohlensäuremischung 157*.
eutsche Gasselbstzünder-A.-G., Gasselbstzünder 838*.
eutsche Kapital-Versorgungs-Bank, Maischebereitung 1050*.
eutsche Magnaliumgesellschaft, Aluminium-Magnesium-Legierung 934*.
eventer, siehe: Van Deventer.
iau (A.), Wahl v. Glasgefäfsen für d. Sterilisierung u. Konservierung v. Arzneisgg. 143.
idier (G.), siehe: Granger (A.).
ieckmann (W.), Nitrosierungsprodd. cyklischer β-Ketoncarbonsäureester 713.
eckmann (W.) u. Groeneveld (A.), Nitrosierungsprodd. u. Konst. d. Methyl-β-ketomethylencarbonsäureesters 715.
iehl (H. R.), Behandlung v. Häuten 1004*.
ehl (H. R.) u. (A.), Äschern u. Gerben v. Häuten 1148*.
ienert (F.), Gärung d. Galaktase 1033.
iepolder (E.), Methyl-o-anisidin, Methyl-o-aminophenol u. dessen Oxydationsprod. 291.
Dietrich (K.), Analyse d. Harze, Balsame u. Gummiharze [695].
Dietrich, Chem. Veränderung d. Roggens u. Weizens beim Schimmeln 683.
Dietrich (E.), siehe: Behrend (R.)
Dietze (F.), Prüfung d. Perubalsams u. d. Wismutsubgallates nach d. Entwurfe zum D. A.-B. IV. 999.
Dippel (F.), Gummi für Eier od. Früchte 1007*.
Dipschitz, siehe: Bischoff (C. A.).
Disselhorst, Leitfähigkeit v. Zinntetrachlorid 1190.
Dittrich (C.), Die Uranylsalze v. physikalisch-chem. Standpunkte [1049].
Ditz (H.). Bromaufnahme d. Phenole 116. — Siehe: Donath (E.).
Ditz (H.) u. Knöpfelmacher (H.), Jodometrische Methode zur Unters. v. Chlorat-Hypochloritgemischen 225.
Divers (E.), Farbe d. Alkalinitrite 651. — Löslichkeit eines Gemisches v. Kaliumnitrit u. -nitrat 651. — Prodd. d. Einw. v. Schwefeldioxyd auf Ammoniak 1259.
Divers (E.) u. Haga (T.), Kaliumnitritohydroximidosulfat u. Nichtexistenz der dihydroxylaminderivv. 753. 1010. — Sulfazotierte Salze d. Kaliums 753. 1010. — Rk. zwischen Sulfiten u. Nitriten 842. 1197.
Divers (E.) u. Ogawa (M.), Ammoniumamidosulfit 651. 1010. — Prodd., die beim Erhitzen v. Ammoniumsufit, -thiosulfat u. -thrithionat entstehen 651. 1010.
Djierdjian (G.), siehe: Bamberger (E.).
Dobbie (J. J.), siehe: Hartley (W. N.).
Dobbin (L.), Arithmetical Exercises in Chemistry [574].
le Docte (A.). Gasanalyse 1116*.
Dodd (R. R.), siehe: Smetham (A.).
Doebner (O.), Glauconinsäuren 819.
Doebner (O.) u. Bischkopff (E.), p-Methylglauconinsäure u. p-Methoxylglauconinsäure 819.
Doehler (E.), Chrombest. in Eisen und Stahl 65.
Döring (Th.), Nachw. kleiner Mengen v. Gold in Erzen 516. 734.
Dörnberger (E.), Tannopin als Darmadstringens 1301.
Dörner (F.), siehe: Emich (F.).
Dohell (J. J.), Galvanische Batterie 527*.
Dohme (A. R. L.), Geschichte d. Konst. d. Alkaloide 350.
Dohrn (M.), siehe: Auwers (K.)
Dolezalek (F.), Temperaturkoeffizienten d. Bleiakkumulators 1189. — Siehe: Nernst (W.).
Dominique (E. L. J.), Nouvelle methode d'analyse rapide des Eaux potables [269].
Don (J. R.), Entstehung v. Goldgängen in Australien u. Neuseeland 781.

Donath (E.), Chem. Bewertung d. Mörtelsandes 632.
Donath (E.) u. Ditz (H.), Oxydation organ. Substanzen mit alkalischer Permanganatlsg. 325.
Donnan (F. G.), Natur d. Seifenlsgg. 243.
Donnan (P. G.), Effusionsgeschwindigkeiten v. Argon, Helium u. anderen Gasen 1196.
Donnersmarck, s.: Henckel Donnersmarck.
Dony-Hénault (O.), Synthese v. organ. Substanzen auf elektrischem Wege 1262.
Doolittle (R. E.), siehe: Hess (W. H.).
Doolittle (R. E.) u. Hess (W. H.), Obstweinessig 1173.
ten Doornkaat-Koolman (J.), Vorrichtung zum Weichen u. Lüften v. Getreidekorn 882*. — Entpichen v. Fässern 882*.
Dootson (F. W.), siehe: Sell (W. J.).
Dopp sen. (F.), Feuerfest- u. Wasserdichtmachen v. Gespinsten 1255.
Dordtsche Petroleum-Maatschappy, Darst. v. Farben 1053*.
Dorenfeldt (L. J.), Verbrennung v. Zellstoffablaugen 636*.
Douilhet, siehe: Chenal.
Dowgallo, siehe: Bischoff (C. A.)
Dralle (Ch.), Zus. unserer Flaschengläser 1043.
Dreher (G.), Färbungen auf Leder mittels Titansalzen 640*.
Dreyfus (L.), Sortieren v. Kies 934*.
Dreyfus (M.), siehe: Thinault (A. E.).
Dreyfus W. E.), siehe: Hilger (A.).
Drossbach (G. P.), Vorrichtung zum Ausglühen gröfserer Substanzmengen im Laboratorium 705.
v. Droste-Huelshoff (A.), s.: Marckwald (W.).
Drude (P.), Lehrbuch d. Optik [1141].
Duane (W.) u. Lory (Ch. A.), Elektrischer Thermostat 889.
Dubuisson (A.), Pumpe zum Befördern v. Fett 696*. — Sterilisieren v. Fetten 1007*.
Duden (P.), Benzolsulfamide primärer Basen 664. — Eine zur Demonstration geeignete Erscheinung d. chem. Gleichgew. 665.
Duden (P.) u. Macintyre (A. E.), Vinylamin d. Camphergruppe 664.
Dudley (C. B.), siehe: Noyes (W. A.).
Düngerfabrik Kaiserslautern, Darst. eines Sikkativs 494*.
Dufau (E.), siehe: Patein (G.).
Dufet (H.), Krystallform d. Kaliumrhodicyanids 402.
Dufour (A.), Quarzthermometer 892.
Duhem (P.), Usines et Laboratoires [269]. — La Tension de dissociation avant H. Sainte-Claire Deville [269]. — Abgabe u. Aufnahme v. Wasserdampf durch kolloidale Stoffe 1060.
Dumesnil (E.), Qualitativer Nachw. d. Bariums, Strontiums u. Calciums 1244. — Siehe: Villiers (A.).
Dunbar, Biolog. Abwässerreinigungsverfahren 510.
Dunbar u. Kister (J.), Verss. zur Reinigung v. Milch 264.
Dunstan (W. R.) u. Read (H. M.), Akonitalkaloide 139. 351.
Duparc (L.), Degrange (E.) u. Monnier (A.), Traité de Chimie analytique [83.].
Duplais (P.), Traité de la fabrication des Liqueurs [269].
Durand (A. G. J. L.), Gerbverfahren 639*.
Durand (L.), Huguenin & Co., Darst. v. violett bis blau färbenden Gallocyaninfarbstoffen 382*. — Darst. v. Leukoderivv. d. Gallocyanine 1183*.
Dutoit (P.) u. Friderich (L.), Oberflächenspannung einiger organ. Fll. 533
Duyk, Perezol, ein neuer Indikator für d. Alkalimetrie 60.
Dye (Ch.), Gelatinefäden 640*.
Dziewonski (C.), Unters. einiger galizischer Erdöle 1078.

Ebner (A.), siehe: Auwers (K.).
Eckardt, M.), Volumänderung v. Rubidium beim Schmelzen 1091.
Eckardt (M.) u. Graefe (E.), Physikalisches Verh. d. Cäsiums 1199.
Eckhard (F.), siehe: Reverdin (F.).
Eckstein (E.), Erhöhung d. Leuchtkraft v. Brennölen 1147*.
Eder (J. M.), Sensitometrie photographischer Platten 799. — Ausführliches Handbuch d. Photographie [835].
Eder (J. M.) u. Valenta (E.), Spektrum d. Broms 463. — Normalspektren einiger Elemente zur Wellenlängenbest. im äufsersten Ultraviolett 748. — Normalspektren einiger Elemente [1002]. — Das Spektrum d. Broms [1002].
Edgerly (D. W.), siehe: Norris (J. F.).
Edlefsen (G.), Nachw. d. Phenetidins im Harne 573.
Effront (J.), Best. d. Verdauungsprodd. d. Pepsins 70. — Die Diastase u. ihre Rolle in d. Praxis [522].
Egeling (C. G.), Nefsler's Reagens 113.
Ehricht (M.), Kammerofen 936*.
Eichelbaum (G.), Überführung v. Fleischfaser in Albumosen 1008*.
Eichengrün (A.), Erwiderung auf vorstehende Berichtigung 215. — Die neuen Arzneimittel im zweiten Semester 189. 143. — Die neuen Arzneimittel im ersten Halbjahr 1899 143. — Epicarin 620. — Chem. Nährmittel d. Neuzeit 872. — Resaldol 1209.

ichhorn (E. J.), Papier- od. Pappenmaschine 493*.
ichleiter (C. F.), Anthracide aus d. Silurformation Mittelböhmens 624.
ichwald (E.), siehe: Hofmann (K. A.).
ichwede (H.), siehe: Thiele (J.).
ijk, siehe: Van Eijk.
inhorn (A.), Darst. v. Glykokollphenolestern 270*. — Reduktion v. Benzylamincarbonsäuren 417. — Darst. v. Glykokollderivv. aromatischer Amido- u. Amidooxycarbonsäuren 883*. — Darst. v. Glykokollamidocarbonsäureestern 1115*.
inhorn (A.) u. Ladisch (K.), Reduktion d. p-Benzylamincarbonsäure 418.
inhorn (A.) u. Papastavros (S. C.), Reduktion d. p-Diäthylbenzylamincarbonsäure 419.
inhorn (A.) u. Pfeiffer (H.), Einw. v. Natrium u. Amylalkohol auf Phenylamidoessigsäure 420. — Butylbenzylamine 420.
scher (J.), Darst. v. Malerfarben 1256*.
sfeld, siehe: Swerak.
ke (R. J.), Fasern v. Pflanzenstengeln 639*.
kenstein, siehe: Van Ekenstein.
ectric Reduktion Co., Lim., Schmelzen mittels elektrischer Widerstandserhitzung 982*.
lektrizitäts - Aktiengesellschaft, Hydrawerk, Galvanisches Element 1151*.
fstrand (M.), Wrkg. einiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe 560.
linger (A.), Lysin 304.
liot (W. J.), Einw. v. Chloroform u. Kaliumhydrat auf o-Amidobenzoësäure 294. — Einw. v. Chloroform u. Kaliumhydrat auf o-Aminobenzoësäure 812.
schner (C.), Rückgang d. wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten 924.
sner, siehe: Schmidtmann.
sner (F.), Die Praxis d. Chemikers bei Unters. v. Nahrungsmitteln [74].
naljanoff (M.) u. Albitzky (A.), Elaïdinsäureanhydrid 757.
nery (J. A.) u. Cameron (F. K.), Gefrierpunktskurve v. W., welches Chlorwasserstoff u. Phenol enthält 1060.
nich (F.) u. Dörner (F.), Vorlesungsvers. zum Gesetz d. multiplen Proportionen 579.
nilio (G.), Ununterbrochene Erzeugung v. trockenem Salz 836*.
nmerich (R.), Konservierung ganzer u. geteilter Schlachttiere 1007*.
nmerling, Verschiedene Formen d. Phosphorsäure im Boden u. deren Best. 988.
igel (R.) u. Lorscheidt (K.). Steinartige Masse aus Sägemehl u. Gips 687*.
Engelkens (L. H.), Abscheidung d. Fruchtsaftes aus Kartoffelreibsel 159*.
Engels (O.), Anlagerung v. Formaldehyd an α-γ-Lutidin 1103.
Engels (W.), Darst. eines feuerfesten u. säurebeständigen Überzuges 77*.
Engler (C.), Bildg. d. Erdöls 485. — Aktivierung d. Sauerstoffs 1153. 1154.
Engler (C.) u. Weifsberg (J.), Vorgänge bei d. Autoxydation 1154.
Englisch (E.), Theorie d. latenten Bildes 706.
Enoch (C.), Neue Desinfektionsmethode mittels Formaldehyd 511.
Enzenauer (J.), siehe: Fichter (F.).
Epstein (G. J.), Röstverfahren für Kakao 881*.
Erben (F.), siehe: v. Stejskal (C.).
Erdmann (E.), Geruchssinn u. d. wichtigsten Riechstoffe 674. 824. 1032.
Erdmann (H.), Äpfelsäure aus Hippophaë rhamnoides 104. — 1,3,5-Naphtalintrisulfosäure 130. — Kuppelungsfähigkeit d. Amidonaphtoldisulfosäure K u. Chrompatentgrün A 158. — γ-Oxycarbostyril aus Anthranilsäure 302. — Trinkwasserprüfung mittels Amidonaphtol-K-säure 433. — Erkennung u. Best. minimaler Mengen salpetriger Säure 487. — Darst. von α-Oxyphenylpropionsäure-β-lakton 887*. — Darst. v. Phenylacetaldehyd 887*. — Verh. d. Geruchsstoffe gg. flüssige Luft 906.
Erdmann (M.) u. v. Unruh (M.), Analyse d. Calciumcarbids 998.
Erfurt (J.), Das Färben d. Papierstoffs [1003].
Erfurth (Ch.) & Sohn, Vorwärts- u. Rückwärtsschmauchen in stetig betriebenen Öfen 837*.
v. Erggelet (R.), siehe: Auwers (K.).
Ernst, siehe: Tambor (J.).
v. Ernst (C.), Neue Bleierz-Restmethode 234.
Ernst (O.) u. Philips (A.), Reinigungsmasse für Acetylen 1148*.
Esch (W.) u. Marckwald (W.), Trimethylenäthylendiamin u. Methylpiperazin 850.
Eschbaum (F.), Best. v. Quecksilber im Harn 628. — Nachw. v. kleinen Mengen Zucker im Harn 1039.
Essigfabrikanten (Verband), Essigexistenz in Gemischen v. Gärungsessig mit Essigessenz 735.
Estreicher (T.), Löslichkeitsverhältnisse v. Argon u. Helium im W. 276. — Das sekundäre Butylbenzol 591.
Étard (A.), Oxydation d. Camphers 724.
Ettlinger (J.), siehe: Fosse (R.).
Euler (H.), Löslichkeit v. Äthylacetat in wss. Salzlsgg. 324. — Katalyse durch Neutralsalze 648.

Eury (J.), Fehlerquelle beim Nachw. d. Zuckers im Harn 873.
Evans (Th.), Ricinin 612.
Evertz (W.), Konservieren v. Brot 697*.
Ewan (Th.), Der osmotische Druck konzentrierter Legg. 243.
Ewers (E.), siehe: Troeger (J.).
Ewert (R.), siehe: Kellner (O.).
Eyermann (P.), Düsenanordnung für Martinöfen 80*.
Eyk, siehe: Van Eyk.
Eyme (A.), siehe: Traube (W.).

Fabry (Ch.) u. Perot (A.), Konst. d. gelben Strahlen d. Natriums 799.
Fage (F. J. M.), siehe: Luff (A. P.).
Fahrion (W.), Die innere Verseifungszahl 282.
Faktor (F.), Einw. v. Natriumthiosulfat auf Silbersalze 999. — Einw. v. Natriumthiosulfat auf Antimonylkaliumtartrat 1211. — Einw. v. Natriumthiosulfat auf Quecksilberoxydsalze 1246.
Faraday u. Schoenbein, Lettres 1836 bis 1862 [74].
Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Darst. v. Diamidranthrarufindisulfosäure u. Diamidochrysazindisulfosäure 78*. — Darst. v. Leukoverbb. d. Triphenylmethanreihe 239*. — Darst. v. Verbb. aromatischer Aldehyde mit Proteïnsubstanzen 272*. — Behandlung v. Dinitroanthrachinonen mit rauchender Schwefelsäure 320*. — Darst. v. Chinizaringrünsulfosäure 381*. — Darst. v. leicht löslichen Silberverbb. d. Proteïnstoffe 523*. — Diamidooxyanthrachinone 739*. — Aromatische Oxyaldehyde 742*. — Darst. von Äthylaldehyddisulfosäure 883*. — Darst. v. Triacetylderivv. d. Oxyhydrochinone 1087*. — Darst. von Nukleïnsäuren aus pflanzlichen zellenhaltigen Organen u. Säften 1113*. — Darst. v. Albumosen 1150*. — Darst. v. Bromderivv. d. Anthrachinons 1176*. — Darst. v. Leukoamidooxyanthrachinonen 1178*. — Darst. neuer stickstoffhaltiger Farbstoffe d. Anthracenreihe 1180*. — Darst. v. Diamidoanthrufin-, bezw. Diamidochrysazindisulfosäure 1181*. — Erzeugung v. Thiazinfarbstoffen auf d. Faser 1255*.
Farbwerk Mühlheim, Darst. v. Azofarbstoffen aus α_1-α_4-Alkylamidonaphtol-β_2-α_3-disulfosäure 1053*. — Darst. blauer Azofarbstoffe 1183*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Darst. v. Indoxylcarbonsäureestern 272*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe 379*. — Darst. v. basischen Disazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen 379*. — Darst. schwarzer Baumwollfarbstoffe aus p-Nitro-o-phenylendiamin 379*. — Darst. v. wasserlöslichen basischen Safraninazofarbstoffen 379*. — Darst. eines schwarzen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffes durch Erhitzen v. Trinitrodiphenylamin mit Schwefel 381*. — Darst. v. Schwefelsäureanhydrid 445*. — Darst. v. Ketocumarancarbonsäureestern d. Benzol- u. Naphtalinreihe 495*. — Darst. v. Homologen d. o-Amidobenzylanilins 496*. — Darst. gelber, basischer Akridinfarbstoffe 702*. — Darst. von in d. CH_2-Gruppe substituierten Amidobenzylalphylaminen 740*. — Oxyanthrachinone u. Oxyanthrachinonsulfosäuren 741*. — Überführung v. Amidooxyanthrachinonsulfosäuren in Polyoxyanthrachinonsulfosäuren 881*. — Darst. v. o- u. p-Nitrobenzaldoxim 886*. — Darst. v. Säurefarbstoffen d. Diphenylnaphtylmethanreihe 1079*. — Darst. v. o- und p-Amidobenzaldehyd 1084*. — Darst. v. Diphenylmethanderivv. 1110*. — Darst. v. Alkylderivv. d. p-Amidobenzylanilins 1112*. — Darst. gelber basischer Akridinfarbstoffe 1179*. — Darst. v. Auraminen 1180*. — Darst. eines neuen Rhodaminfarbstoffes 1181*. — Darst. v. Farbstoffen aus Tetranitroanthrachrysen 1183*. — Darst. blauer basischer wasserlöslicher Farbstoffe 1183*. — Darst. eines olivgrünen Baumwollfarbstoffes 1215*. — Erzeugung d. Chinonimidfarbstoffe auf d. Faser 1255*.
Farmer (R. C.), siehe: Hantzsch (A.).
Farmer (R. C.) u. Hantzsch (A.), Konst. d. sogen. Oxyazokörper 109. — α-Oximidoketone u. Chinonoxime als Pseudosäuren 111.
Fascetti (G.) u. Ghigi (F.), Nachw. v. Margarine im Käse 573.
Favrel (G.), Aldéhydes et produits aldéhydiques [269].
Fay (H.), siehe Norries (J. F.).
Fedotjew (P. P.), Fabrikmäfsige Darst. v. Mineralsalzen [736].
Felix (J.), Fälschungen in Rumänien 261.
Fellner u. Ziegler, Trockentrommeln u. Mischvorrichtungen 790*.
Fels (G.), Isomorphe Vertretung v. Halogen u. Hydroxyl 951.
Fenner (F.) u. Tafel (J.), Abnorm zusammengesetzte Goldchloriddoppelsalze organ. Basen 136.
Fenton (H. J. H.) und Jones (H. O.), Oxydation gewisser organ. Säuren 16.. 326. — Oxalessigsäure 170. 327.
Ferretto (L.), Kritische Temperaturen einiger organ. Schwefelverbb. 1062.
Ferron, siehe: Chenal.
Fessel (F.), Jodometrische Säurebest. :14
v. Fesszty (A.), Papiermasse aus d. Wurzelfilz d. Schilfrohres 639*.

uerstein, siehe: Kostanecki.
uerstein (W.), siehe: Heffter (A.).
:hter (F.), Enzenauer (J.) u. Uellen-
erg (E.), 1-Phenyl-4-methylpyrazolon
70.
:hter (F.) u. Katz (E.), Das ätherische
Öl d. Pappelknospen 127.
chter (F.) u. Schiefs (E.), Farbstoffe
l. Formazylreihe 852.
:ber (R.), Aufschliefsen eines Chrom-
isensteins 1105. — Kolorimetrische Best.
l. Nickels im Stahl 1244.
:dler (C.), Brikettieren v. Kohlen 839*.
:entscher (F.), Acetylenentwickler
006*.
eti (M.), Tavole die Analysi chimica
ualitativa [1049].
zfabrik Adlershof, Dachplatten
052*. — Wellenfilzplatten zur Dach-
leckung 1052*. — Wellenzeugplatten
ur Dachdeckung 1052*.
nitzer (Ph.), Weichen u. Waschen v.
Getreide 882*.
ık (I.), s. Klaudy (J.).
quet (E.), Physiol. Eigenschaften d.
Nitrile 1032.
rminhac (E.), Konservieren v. Früchten
97*.
scher (A.), siehe Cohn (P.).
scher (B.), Mafsanalytische Best. d.
Borsäure 515. — Bade- u. Räumungs-
orrichtung für Darren 1051*. — Darren
. Malz 1150*.
scher (E.), Spaltung racemischer Verbb.
ı d. aktiven Komponenten 294. — Spal-
ıng racemischer Amidosäuren in d.
ptisch-aktiven Komponenten 341. —
romatische Derivv. d. Harnsäure 806.
cher (E.) u. Windaus (A.), Bildg. d.
uaternären Ammoniumverbb. 541.
cher (G.), Luftgaserzeuger 1005*.
cher (H.), Verkohlung v. Holzabfällen
39.
cher (J.) und (F.), Entfernung von
chwimmstoffen aus Filterbehältern 383*.
cher (R.), siehe: Mac Pherson (W.).
tica (F.), Schwarzer Phosphor u. Um-
andlung v. Phosphor in Arsen 1197.
tig (R.), Bildg. v. Oxalessigsäure 1270.
Isomere Phenylparaconsäuren 1290.
tig (R.) u. Schwärtzlein, Oxydations-
edingungen der Itaconsäuren 1270.
gge u. Schumburg, Frage d. Trink-
asserversorgung [736].
tau (J.) u. Labbé (H.), Trennung v.
eraniol u. Citronellol 882*.
th (J.), Bleibest. auf trockenem Wege
8.
:ow (S.), Färben v. Fellen mit Blau-
lz 1052*.
ning (J. A.), Elektrischer Wider-
nd d. elektrolytischen Nickels 754.
nming (C.), siehe: Wachter (W.).
Flemming (H.), Darst. v. Harnstoff aus
Guanidin 505.
Fleury (G.), Spez. Wärme einiger organ.
Substanzen 680.
Flick (V.), Chem. Natur d. Wolle, Ver-
änderungen ihrer Eigenschaften durch
d. Einw. salpetriger S. 158.
Fock (A.), Chem.-krystallographische No-
tizen 534. 580.
Förster (F.), Elektrolytische Darst. v.
Bleichfl. 152. — Die elektrochem. Praxis
[1141].
Förster (F.) u. Günther (O.), Natur d.
Zinkschwamms 146.
Förster (F.) u. Jorre (F.), Erscheinungen
bei d. Elektrolyse v. Alkalichloridlsgg.
mit Diaphragma 644.
Förster (F.), Jorre (F.), Sieverts und
Gräfe, Elektrolyse v. Alkalichloridlsgg.
mit Kohlenanoden 646.
Fog (S. L.) u. Kirschner (A. G.), Im-
prägnieren v. Zündhölzern 287*. — Darst.
v. Zündhölzern 1150*.
Fokchaner (I.), Filter mit Verteilungs-
raum für das zu filtrierende W. 790*.
Folkmar (E.), Trockenelement 791*.
Fonzes-Diacon, Zinkselenid 948. —
Manganselenid 1012. — Bleiselenide u.
-chlorselenide 1201.
Foote (W. M.), Meteoreisen v. Iredell 224.
Forbes (Ch. S.), Acetylenentwickler 1006*.
Forcher (A.), Acetylenentwickler 1005*.
de Forcrand, Natriumdioxydhydrat und
Darst. v. Wasserstoffsuperoxyd 277. —
Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Baryt
845. — Bariumperoxydhydrate 845. 946.
— Bildungswärme d. Strontiumdioxyds
1011. — Neutralisationswärme v. Wasser-
stoffsuperoxyd durch Kalk 1259.
Ford (A. P.) und Bregowsky (I. M.),
Best. des graphitischen Kohlenstoffs in
Gufs- u. Roheisen 371.
Ford (W. E.), siehe: Penfield (S. L.).
Formánek (J.), Spektralanalytischer
Nachw. künstl. organ. Farbstoffe [835].
— Ein neuer Indikator 1138.
Forster (J.), Holländischer Kakao 1171.
Forster (M. O.), Derivv. d. Bromylamins
198. — Verh. d. Campheroxims gegen
Kaliumhypobromit 199. — Nitrocamphan
544. 812.
Fortey (E. C.), siehe: Young (S.).
Fofs (C.), Entnehmen, Versenden u. Auf-
speichern natürl. gashaltiger Mineral-
wässer 881*. — Entnehmen natürlicher
Mineralw. v. d. Quelle 881*.
Fosse (R.), Phenolacetale 813.
Fosse (R.) u. Ettlinger (J.), Einw. v.
Äthylidenchlorid auf d. Phenole 1219*.
Foster (M.), Textbook of Physiology [1142].
Foster (O. R.), Die entschwefelnde Kraft
v. Kalk u. Magnesia in Eisenhochöfen 234.
Fouqué, Mineralien d. Melilithgruppe 1304.

Fränkel (C.), Gesundheitsschädlichkeit v. Kinderspielwaren — Puppengeschirren — mit hohem Bleigehalte 1171.
Fränkel (S.), Theorie der Arzneimittelsynthese 214. — Chem. Verh. d. Arzneimittel u. Gifte im Organismus 775. — Siehe: Offer (Th. R.).
Fraissinet (H.), siehe: Sedan (F.).
Franchimont (A. P. N.), Einw. v. Essigsäureanhydrid mit Zusatz v. Schwefelsäure auf die Cellulose 172.
Francisci (C.), Muffelofen zum Destillieren v. Zink, Kadmium u. dgl. 792*.
François (M.), Dissociation d. Ammonium- u. Kaliumquecksilberjodids durch W. 165. — Einw. von Ammoniak auf Merkurdiammonium 583. — Dimerkurammoniumjodid 712. — Bildg. von Monomerkurammoniumjodid 1013.
Frank (A.) u. Caro (N.), Darst. v. Cyanamidsalzen 1120*.
Franke (A.), Umlagerung d. Bisisopropylazimethylens in ein Pyrazolinderiv. 425. — Einw. v. Brom auf polymere Aldehyde 1201. — Proponal (2-methyl-2-brom) 1202.
Franke (A.) u. Kohn (L.), Isobutylidenaceton u. Abkömmlinge desselben 403.
Franklin (E. C.) und Kraus (Ch. A.), Elektrische Leitfähigkeit v. Lsgg. in fl. Ammoniak 1188.
Fraps (G. S.) u. Remsen (I.), Die vermeintlichen isomeren Kaliumnatriumsulfite 946.
Freer (P. C.), Einw. v. Benzolchlorid auf d. Phenylhydrazone 130.
Freitag (A.), Schleudermaschinen 930*.
French (W.), Praktical Chemistry [1049].
French (W.) u. Ashworth (F.), Löslichkeit verschiedener Gase in W. 452.
Frenzel (C.), Eigenschaften d. fl. Ammoniaks 943.
Frerichs (G.) u. Beckurts (H.), Rhodanessigsäuren 589.
v. Freudenreich (E.), Das in d. Milch vorhandene unorganisierte Ferment, die sog. Galaktase 1137.
v. Freudenreich (E.) u. Jensen (O.), Bedeutung d. Milchsäurefermente für d. Bildg. v. Eiweifszersetzungsprodd. in Emmenthalerkäsen 55. 213. 307. 731.
Freund (W.), Schwefelausscheidung bei Säugling 306.
Freund (M.) und Preufs (H.), Cotarnin 610.
Freundlich (I.), Best. d. Erstarrungspunktes v. Fettsäuren 68.
Freyer (F.), Best. d. Zuckers in Glycerinseifen 693.
Frič (J. J.), Polarisationsapp. 383*. — Polarisationsapp. mit Glasskala 790*.
Friderich (L.), siehe: Dutoit (P.).
Friebel (E.) u. Näke (R.), Acetylenentwickler 638*.
Friedenthal (H.), Best. d. Wirksamkeit v. Fermentlsgg. 242. — Fermente 1136.
Friedheim (K.) u. Brühl (E.), Anw. d. Wasserstoffsuperoxyds in d. quantitativen Analyse 315.
Friedländer (P.), Einheitlichkeit des Chrompatentgrüns A 152. — Umlagerung v. 1,8- u. 1,5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosonaphtole 298.
Friedländer (P.) u. v. Scherzer (C.), Umlagerungen aromatischer Nitroverbb. 409.
Friedmann (E.), Bindungsweise d. Stickstoffs in primären Albumosen 303.
Fritsch u. Venator, Ersatz der Drahtnetze u. Sandbäder durch Aluminiumplatten 1122.
Frobenius (A. L.), Vanillin in Essigessenzen 1282.
Fröhlich (E.), Pressen v. Kacheln 838*.
Fromm (E.), Sadebaumöl 1220.
Fromm (E.) u. Lischke (W.), Sabinol u. α-Tanacetogendicarbonsäure 1221.
Frühling (R.), Eierkognak 733. — App. zur Fettextraktion 892.
Fuchs (G.), siehe: Koch (E.).
Fuchs (L.), Zuckerformkasten zur Darst. von Stangenzucker 237*.
Füller (E.), Gasluftgemisch für Beleuchtungszwecke 447*.
v. Fürth (O.), Brenzkatechinähnliche Substanz d. Nebennieren 729.
Fuhrmann (M.), Reinigung von Melasse 1150*.

Gabriel (S.) u. Colman (J.), Konst. d. Naphtoylbenzoësäure, d. Naphtanthrachinons u. d. Naphtanthracens 605. — Naphtoylbenzoësäure 816. — Einw. von Natriumalkylaten auf Phtalylglycinester 1018. — 4-Oxyisocarbostyril 1021.
Gabutti (E.), Einw. v. Chloral auf die Chloressigsäuren 960.
Gach (F.), Acetylaceton 588.
Gadamer (J.), Solanaceenalkaloide S...
Gaebler (G.), Best. d. Wismuts im Bismutum subgallicum 877.
Gärtner (A.), Eintritt v. Kohlenoxyd in d. Zimmerluft bei Benutzung v. Gasöfen 1168. 1281.
Gahl (R.), Theorie d. Dampfdrucke 1061
Galecki (W.), siehe: Lopatin.
Galitzin (B.) u. Wilip (J.), Brechungsverhältnis d. Methyläthers in der Nähe d. kritischen Punktes 901.
Gallard (F.), Absorption v. Jodiden durch d. menschliche Haut 1032.
Gallay, siehe: Bohy.
Galli-Valerio (B.), siehe: Rabow (S.
Gallien (L.), Analyse d. Milch 436.
Galt (A.) Verbindungswärme v. Metallen bei der B. von Legierungen 896.

amber (O.), Verbesserung an d. Spritzflasche 1187.
andourine (W.), Darst. v. weifsen od. farbigen Reserven unter Paranitroanilinrot mittels kaustischer Alkalien 1254*.
ans (E.), Gade's Urometer 1141.
ans (L.), Viskositätsbest. 491.
ans (R.), Zündmasse f. Zündhölzer 494*.
arçon (J.), Repertoire général ou dictionnaire méthodique de Bibliographie des Industries tinctoriales [1049].
ırdner (J. A.), Bromderivate d. Pyrocamphensäure 665.
ırez (F. F.), Anmaischen der frischen Schnitzel im Diffuseur 160*.
ıutier (A.), Nachw. u. Best. sehr geinger Mengen v. Arsenik in d. Organen 25. — Normales Vorkommen v. Arsenik ei d. Tieren 210. 353. — Röhrenofen ür feste, beliebig zu regulierende Temeraturen 793. — Gasabsorptions- und Gaswaschapp. 794. — Apparat aus gechmolzenem Quarz 1121. — Verbreiıng, Ausscheidung und Ursprung der .rsens bei Tieren 675. 1134.
utier (H.) u. Charpy (G.), Leçons e Chimie à l'usage des Elèves du Maıématiques spéciales [378].
walowski (A.), Ermittelung d. korroerenden Einw. einiger Agenzien auf Metalle 438.
ılmuyden, Reduzierende Wirkung d. alciumcarbids 1010.
ger (M.), Schnelligkeit d. Angriffs d. ıuren in organischen Lösungsmitteln 61.
gy (J. R.) & Co., Darst. aromatischer ıraamidoaldehyde 238*. 239*. — Darst. aromatischen Oxyaldehyden 523*. — ırst. v. gelben Farbstoffen 701*. — rbstoffe a. o-Chlormonoäthyl-(methyl-) ımido-m-toluylaldehyd 703*.
tel (A. C.) u. Van der Want (G.), panwachs 756.
el (M.), Das Wassergas u. seine Anndung in d. Technik [574].
vresse (P.), Ein neuer Terpenalkohol 1.
·gesco, Schwefligsäureäther d. arotischen Reihe 543.
ırd (E.), Leçons sur l'Electricité [269]. Siehe: Abelous (E.). — Siehe: elous (J.).
ıez (D.), Umwandlungstemperatur d. ·kurijodids 245.
hun, siehe: Bischoff (C. A.).
t (G.), Paraffinieren v. Garnen 1052*.
tmann (H.), Best. d. absoluten Gew. Moleküle 3.
llschaft für Linde's Eismaschi-, Erzeugung v. Wassergas 1005*.
Gesellschaft für Heiz- u. Beleuchtungswesen, Acetylenentwickler 1148*.
Getmann (F. H.), Elements of Blowpipe Analysis [74].
Getzner, Mutter & Co., s.: Schiefner (Th. E.).
Ghigi (F.), siehe: Fascetti (G.).
Giesel (F.), Verh. d. radioaktiven Baryts und Polonium 84.
Gigli (T.), Explosion eines Acetylengasometers 954.
Gilbody (A. W.) u. Perkin jr. (W. A.), Brasilin u. Hämatoxylin 298.
Gilbody (A. W.), Perkin jr. (W. H.) u. Yates (J.), Brasilin 1292.
Gilbreth (F. B.), Mischen v. Cement 936*.
Gilkinet (A.), Traité de Chimie pharmaceutique [1050].
Gill (A. H.) u. Adams (W. O.), Hübl's Jodmethode zur Ölunters. 630.
v. Gillern (H.), siehe: Kellner (O.).
Gillet (C. R.) u. (E. W.), Acetylenentwickler 638*.
Giorgis (G.) u. Alvisi (U.), Natürl. u. künstl. Puzzolane 1044.
Giran (H.), Neue Verbb. d. Phosphorsäureanhydrids mit Benzol 176.
Girard (J.), Kupferbest. 66. — Unterscheidung v. Blei- u. Silbersalzen durch Natriumhyposulfit 691.
Giraud, siehe: Bonnet.
Glasbilderindustrie M. Frankl & Co., Mehrfarbige Bilder auf Glas 1051*.
Glinzer (E)., Kurzgefafstes Lehrbuch d. Baustoffkunde [269].
Globodskoi, siehe Bischoff (C. A.).
Glock (G.), Darst. v. Cyanalkalien aus Formamid, bezw. Ammoniumformiat 1115*.
Gloefs (P.), Ein neuer Indikator 1037.
Gmeiner-Benndorf (H.), Leimen und Färben v. Pappen 639*.
Gnehm (R.), Berichtigung 130.
Gnezda (J.), Rkk. d. Indolbasen u. der albuminoiden Körper 260.
Gockel (A.), Zersetzungspunkt wässerig. Lösungen 898.
Godt (Th. J.), Färbevorrichtung 698*.
Göckel (H.), Neues Pyknometer 241.
Goede (E.), Verhütung v. Explosionen bei Darst. v. Phosphorbrei 1209.
Götzl (A.), siehe: Morpurgo (G.).
Goldblum (J.), Darst. eines Ersatzmittels für Leinölfirnis 382*.
Goldmann (F.), Hedonal 1208.
Goldschmidt (C.), Einw. v. Formaldehyd auf Monomethylanilin 1015.
Goldschmidt (E.), Schnellphotographie 698*.
Goldschmidt (H.) u. Keppeler (G.), Bildung d. Azofarbstoffe 971.
Goldschmidt (H.) u. Messerschmidt

(A.), Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen 822.
Goldschmidt (H.) u. Oslan (L.), Acetessigester 171. 1070.
Goldschmidt (K.), Einw. v. Formaldehyd auf Säureanilide 543. — Rkk. des Formaldehyds 691.
Goller (E.), Darst. v. Sammlerplatten 78*.
Gomberg (M.), Diazocaffeïn 407.
Gomes (J. P.), Bitumen v. Libollo 314.
Goodwin (H. M.) u. de Kay Thompson jr. (M.), Dielektrizitätskonstante u. Leitfähigkeit v. fl. Ammoniak 88.
Gorni (F.), siehe: Bruni (G.).
Gothot (F.), Rösttrommel 526*.
Gotthelf (A. H.) u. Bogert (M. T.).
Gouthière (H.), siehe: Ranson (Ch.).
Graebe (C.), Konstit. der Chrysensäuren 816.
Graeber (W.), Sammlerelektrode 932*.
Graefe (E.), siehe: Eckardt (M.).
Graefe, siehe: Foerster (F.).
Graetz (M.), Acetylenlampe 638*.
Grandis (V.), Elimination d. Kohlensäuren bei d. Atmung 870.
Grandis (V.) u. Mainini (C.), Farbenrk. für Kalksalze in organ. Geweben 1308.
Grandmougin (E.) und Bourry (H.), Wolle 154.
Granger (A.) u. Didier (G.), Nickelarsenid 1012.
Grasberger (R.), s.: Schattenfroh (A.).
Grassini (R.), Amylxanthogensaures Natrium in d. qualitativen Analyse 922.
Gray (Th.), Synthesen mit Acetanylaceton 1208.
Green (A. G.), Orthochinoide Struktur von Safranin-, Oxazin- u. Thiazinfarbstoffen 140.
Gregor (G.), siehe: Wender (N.).
Greiner (W.), Vakuumkochgefäſse 1051*.
Greshoff (M.), Phytochem. Studien 1297.
Griffith (R. W.), siehe: Procter (H. R.).
Griffiths (A. B.), Das grüne Pigment v. Amanita muscaria 352.
Grimm (A.), siehe: Ullmann (M.).
Grimm (R.), Selbstentzündung v. Kohlen 443.
Grober (J. A.), Zuckerbest. mit d. Eintauchrefraktometer 626.
Groeneveld (A.), s.: Dieckmann (W.).
Groneberg (M.), Benzylidenderivate d. Triaminodiphenylamins 461.
Gronover (A.), siehe: Partheil (A.).
Groſs (E.), siehe: Seissl (J.).
Grosse-Bohle (H.), Frage der Selbstreinigung d. Flüsse [1003].
Grote (L.), Darst. von säurebeständigen Behältern für Batterien u. dgl. 75*.
Gruber (M.), Zulässigkeit der Anw. von Chemikalien zur Konservierung von Lebensmitteln 682.
v. Grueber, Die einheitliche Nomenklatur chem. Reagenzien 369.
Grünhut (L.) u. Riiber (S. H. R.), Best. d. Rohrzuckers in d. kondensierten Milch 519.
Grünwald (R.), siehe: Behrend (R.).
Grützner (B.), Wertbest. d. Alkalisulfate u. d. Wasserstoffsuperoxyds 435. — Eine Doppelverb. d. Silberfluorids mit Fluorammon 583.
Gruhne (O.), Färbebottich 1053*.
Guareschi (J.), Ein neues Trimethylpyridin 1161.
Günther (H. K.), Kurzes Lehrbuch der Pharmakognosie u. d. pharmazeutischen Botanik [74].
Günther (O.), siehe: Förster (F.).
Günther (T.), App. zum Abmessen bestimmter Mengen Nährgelatine 385. — Scheidetrichter für forensische, chem. u. andere Zwecke 386. — Fall v. Zinnvergiftung 512.
v. Günzburg (U.), Gerben mittels Aluminiumsulfid 640*.
Guerbet (M.), Zus. d. Sandelholzöles 604. 859.
Güttner (M.), Schleudermaschine 930*.
Guichard (M.), Molybdänbisulfid 246. 75 — Molybdändioxyd 247. — Ein neues krystallisiertes Molybdänsulfid 400.
Guichard (P.), siehe: Villon (A. M.).
Guillemain (C.), Die natürl. Sulfosalze 57.
Guillemonat (A.), siehe: Charrin (A.).
Guldberg (C. M.), Volum d. Moleküle 531.
Gulewitsch (W.), Krystallographische Unterss. einiger Verbb. von Cholin und Neurin 900. — Ein Fall v. Meningocele 1037.
Gundelach (E.), Kathode für Vakuumröhren 1117*.
Gurwitsch (A.), siehe: Stransky (S.).
Gutensohn (A.), Krystalle von basisch essigsaurem Kupferoxyd 1053*.
Guttmann (O.), Konzentration v. Fll. 79*
Guye (Ph. A.) u. Aston (E.), Drehungsvermögen d. aktiven Valerians 716.
Guyot (A.), siehe: Haller (A.).
Gwosdarew (N. J.), siehe: Kurnakow (N. S.).

Haaren, siehe: Van Haaren.
Haarmann & Reimer, Kondensation v. Citral mit Aceton 544. — Zerlegung d. Jonons in α- u. β-Jonon 576*.
Haarst, siehe: Van Haarst.
de Haas (E.), Filterdichtung 526*.
Haas (L.), siehe: The Vidal Fixed Aniline Dyes Lim.
Haase (E.), siehe: Claisen (L.).
v. Haasy, siehe: Hempel (W.).
Haber (F.), Elektrolytische Reduktion v. Nichtelektrolyten 578. — Elektrolytische

Reduktion der Nitrokörper 1193. — Bestimmung von Benzol und Äthylen im Leuchtgas 1309.
aber (F.) u. Schmidt (C.). Reduktionsvorgang bei d. elektrischen Reduktion d. Nitrobenzols 591.
adfield (H. u. W.) u. Sumner (J. J.), Bleichen u. Waschen v. Geweben 1052*.
aensch, siehe: Schmidt (F.).
aeufsermann (C.), Tertiäre aromatische Amine 968.
afner (B.), Glycyrrhizinbest. im Succus Liquiritiae 68.
albach (J.), Vorrichtung zum Färben, Waschen etc. v. Textilstoffen mit kreisender Flotte 383*.
ıll (H.), siehe: Kipping (F. S.).
ıller (A.), Eine neue Rk. der aromatischen Aldehyde mit Borneolnatrium 813. — Darst. d. β-Alkyl-α-cyankrotonsäureester 1269.
ller (A.) u. Blanc (G.), Synthese d. Camphols. 603.
ller (A.) u. Guyot (A.), Tautomerie . Benzoylbenzoës. 260.
ller (A.) und Müller (P. Th.), Molekularrefraktion, Molekulardispersion und as molekulare Drehungsvermögen einiger Alkylcampher 297. — Die Molekularolume einiger Campherderivv. 506.
llopeau (L. A.), Eigenschaften der arawolframate 278. — Siehe: Deléine (M.).
lphen (G.), Nachw. v. Benzin in den generierten Alkoholen 1105.
ske, siehe: Siemens.
ner (E. F.), siehe: Procter (H. R.).
nmesfahr (E.). Stahlwaren galvanisch überziehen 384*.
npe (W.), siehe: Auwers (K.).
ıamann (J.), Phosphorsäurebest. mits Molybdänlsgg. 488.
ausek (T. F.), Lehrbuch der technischen Mikroskopie [1003].
dy (J. O.), Volum. Best. d. Magnems 627.
ford (G. A.), s.: Browning (Ph. E.).
isch (H.), Acetylenentwickler 1147*.
sel (J.), siehe: Rottach (J.).
tzsch (A.). Charakteristik v. schwan SS. u. v. Pseudoss. 107. — Diazobb. als Pseudodiazoniumverbb. 114. Nitrosoalkylurethane 116. — Jodstickff N_3J 712. — Salze und Basen aus phenylmethanfarbstoffen 908. — Siehe: rmer (R. C.).
zsch (A.) u. Farmer (R. C.), Quantive Best. d. Hydrolyse 108. 109.
zsch (A.) und Kalb (M.), Pseudononiumbasen 112.
zsch (A.) u. Kissel (H.), Derivv. litross. u. d. Rkk. d. Nitrokörper 115.
zsch (A.) und Osswald (G.), Umwandlung v. Farbbasen in Pseudoammoniumhydrate, -cyanide u. Sulfonsäuren 595.
Hantzsch (A.) u. Schümann, Quantitative Best. d. Hydrolyse 109.
Hantzsch (A.) u. Smythe (J. S.), Umlagerung v. Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide 720.
Hantzsch (A.) u. Silberrad (O.), Polymerisationsprodukte aus Diazoessigester 456.
Hanuš (J.), Frage des Ranzigwerdens d. Butter 1299.
Harcourt (A. V.), Best. d. gasförmigen Chlf. in Mischungen mit Luft 229.
Harden (A.), siehe: Roscoe (H.).
Hardin (D.), Bildungsrkk. des Safranins 1226.
Hardy (W. B.), Mechanismus d. Gelatinierung in umkehrbaren kolloiden Systemen 898. 1196. — Bedingungen, welche die Beständigkeit nicht umkehrbarer Hydrosole bestimmen 899.
Harley (V.), Verdauung des Fibrins und Albumins durch d. Papaïn 676. — Einw. d. Wärme auf Papaïn 918. — Wirkt d. Papaïn auf Pepsin u. Pankreatin ein? 1229.
Harnack (E.) u. v. d. Leyen (E.), Indikanurie infolge v. Oxalsäurewrkg. 1037.
Harnischfeger (H.), s.: Pawling (A.).
v. Harpe (B.) und v. Kostanecki (St.), 3-3'-Dioxyflavon 550.
Harries (C.), Citronellalacetal 975.
Harries (C.) u. Klamt (E.), Einw. von Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin 1130.
Harries (C.) u. Roeder (G.), Pulegon u. Isopulegon 196.
Harrison, Primärelement 387.
Hartley (E. G. J.), Zus. d. natürl. Arsenate u. Phosphate 568.
Hartley (W. N.) u. Dobbie (J. J.), Die Absorptionsspektren v. Ammoniak etc. 581. 1010. — Absorptionskurven d. Dibenzoylbernsteinsäureester 750. 1062. — Kurven d. molekularen Schwingungen d. Benzantialdoxims und Benzsynaldoxims 750 1062.
Hartmann & Braun, Thermoelemente 527*. — Montierung v. Thermoelementen 932*.
Hartwell (P. L.), s.: Wheeler (H. J.).
Harvey (A. W.), siehe: Pope (W. J.).
Hassack (C.), Beiträge zur Kenntnis d. künstlichen Seiden 1312.
Hafslacher (F.), Maisch- und Gärgefäfs 697*.
Hauck (A.), Verarbeitung von Kohlenschlamm 528*.
Hauck (M.), Trockenvorrichtung 930*.
Haury (A.), Schimmelpilze u. ihre industrielle Anw. 55.

Hausbrand (E.), Verdampfen, Kondensieren u. Kühlen [1142].
Hauscom (W. W.) u. Hough (A.), Darst. v. Sammlerplatten 445*.
Hauser (O.), siehe: Vanino (L.),
Hausmann (W.), Verteilung d. Stickstoffs im Eiweifsmolekül 726.
Hays (H. J.), siehe: Blair (G. W.).
Haywood (J. K.), Best. v. Glykogen 787.
Hazard-Flamand (M.), Flüssigkeitsverschlufsdiaphragma 931*.
Hazewinkel (J. J.), Ein neuer Indigo 1175. — Indikan 1294.
Hecht (J.), Karburierapp. 1005*.
Hecker und Wolf (F.), Ochromose und Melaninharn 265.
Hecking (M.), Röstverfahren 575*.
Heckmann (C.), Verdampfer u. Verkocher 525*.
Hedin (S. G.), Einfl. einer tierischen Membran auf d. Diffusion verschiedener Körper 206.
Hédon (E.), Resorption d. Zucker 558.
Hédon (E.) u. Arrous (J.), Beziehungen zwischen d. diuretischen Wrkgg. u. den osmotischen Eigenschaften d. Zuckers 52.
Heerma van Voss (A. J.), Anw. der Fluorverbb. zur Verhinderung d. Gärung auf d. Diffusionsbatterie 1250.
Heffter (A.) u. Feuerstein (W.), Embeliasäure 606.
Heimel (F.), Sammlerelektrede 933*.
Heimrod (G. W.), s.: Richards (Th. W.).
Heinemann (A.), Prüfungsmethode d. in d. Färberei verwendeten Gerbmaterialien u. d. basischen Farbstoffe 518. — Wirksame MM. für elektrische Sammler 932*.
Heinrichs (C.), siehe: Busch (M.).
Heinze (R.), Fälschungen in Deutschland 986.
Heiser, Formoximnitrat 326.
Held (A.), App. zur Best. d. Kohleusäure in Mineralwässern 62.
Helfenstein (A.), Anw. d. Faraday'schen Gesetzes bei d. Elektrolyse geschmolzener Salze 893. — Siehe: Lorenz (R.).
Helle (J.), siehe: Bertram (J.).
Helliesen (O. J.), Aufreihen v. Fischen auf Draht 882*.
Helmecke, siehe: Schneider.
Helmers (O.), Darst. geruch- und geschmackloser Präparate aus Mineralölen 886*.
Hempel (H.), Bereitung v. festem Spiritus 156*. — Siehe: Beythien (A.).
Hempel (W.), Gasanalytische Methoden [378].
Hempel (W.) u. v. Haasy, Darst. v. amorphen Silicium, Siliciumsulfid, Siliciumchlorid u. v. Sulfosilikaten 501.
de Hemptinne (A.), Reaktionsgeschwindigkeit 243.
Henckel Donnersmarck (G.), Darst. v. Cellulosetetracetat 271*.
Henderson (Y.), Der durch Säuren abspaltbare Stickstoff d. Eiweifskörper [illegible].
Henkel & Co., Darst. v. leicht löslichem Alkalisilikat 1144*.
Henneberg (W.), Klärvorrichtung 111[illegible]*.
Henneton (A.), Sammlerelektrode 52[illegible]*.
Henrich (F.), Konst. d. Mononitrosoorcins 118.
Henrich (M.), Anzeigen v. Grubengasen 383*.
Henriques (R.), Best. v. Schwefel in organ. Substanzen 6[illegible].
Henry (Ch.), Reinigung v. Petroleum 84[illegible]*.
Henry (L.), Anisnitril 130. 2[illegible]0. — Rkk. d. Menthanals 1122. — Methyläthylketon 1123.
Hentschel (J.), Aufbereitungsmaschine für Thon u. dgl. 637*.
Hentschel (O.), Spiralkühler 1117*.
Hentschel (W.), Verh. d. Indigotins in d. Kalischmelze 350.
Henze (M.), Darst. d. Phenylindoxyls 13[illegible] — Kondensation v. Benzylcyanid mit Fumarsäureester 974.
Hepburn (G. G.), Azofarbstoffe auf d. Faser unter Anw. v. wolframsauren Salzen 1053*.
Hérail (J.), Traité de Pharmacologie et de Matière médicale [269].
Hebert (A.), siehe: Curwen (J. S.).
Herberz (H.), Trockenvorrichtung 93[illegible]*.
Herbig (W.), Verwertung d. Abfallprod. d. Wollwäschereien 1251.
Herbst (W.), siehe: Kiefer (G. A.).
Herczeg (S.) u. Derakas (J.), [illegible]winnung kohlensäurehaltigen W. 8[illegible]*.
Hering (F.), siehe: Kellner (O.).
Hering (O.), Klärapp. 384*.
Hérissey (H.), siehe: Bourquelot (E.).
Herlant (L.), Nukleïnsäure aus unreifer Lachsmilch 870.
Herm (W.), Repetitorium d. Chemie für Techniker [736].
Herrmann, Resaldol 1209.
Herting (O.), Best d. Kohlenstoffs, d. Kupfers u. Mangans im Eisen 22[illegible]. — Unters. des bei d. Ammoniakdarst. abgetriebenen W. 268.
Hertrampf (O.), Ziegelofen 837*.
Herz (W.), Molekulargröfse d. Körper [74]. — Gleichgewichtserscheinungen zwischen Mangansalzen u. Ammoniak 98. — Gleichgewichtserscheinungen bei d. Verteilung einer Säure zwischen Zinkhydroxyd u. Ammoniak 649. — Siehe: Abegg (R.).
Herzfeld (A.), Best. der in zweiprozentiger Citronensäure lösl. Phosphorsäure [illegible].
Herzfeld (J.), Das Färben u. Bleichen v. Baumwolle. Wolle, Seide, Jute, Leinen etc. [835].

ʾrzig (J.) u. Wenzel (F.), Carbonsäure-
ster d. Phloroglucine 294.
ss (W. H.), siehe: Doolittle (R. E.).
ss (W. H.) u. Doolittle (R. E.), Nachw. v. „Prozess-“ od. aufgefrischter Butter 928.
sse (A.), Geruchssinn u. die wichtigsten Riechstoffe 728. 824.
sse (L.), Physiol. u. therapeutische Bedeutung d. Jodipins 853.
sse (O.) Rhabarber u. ihre wirksamen Bestandteile 356.
teren, siehe: Van Heteren.
tt (P.), siehe: Ahrens (C.).
uberger (K.), Aufklärung d. Aloërkk. 26.
umann (K.), Die Anilinfarben u. ihre Fabrikation [736].
witt (J. T.), Benzolazo-s-nitrophenol 78. 332. — Beziehung zwischen der Konst. u. Fluoreszenz 450.
witt (J. T.) u. Aston (W. G.), Bromierung v. Benzolazophenol 1095. 1219.
ycock (C. T.) u. Neville (F. H.), Goldaluminiumlegierungen 166.
bsch (J. E.), Erläuterungen zur geolog. Karte d. böhmischen Mittelgebirges 311.
dden (W. E.), Meteoreisen vom Hayden-Creek 1307.
gbee (H. H.), Doppelhaloide d. Antimons mit Anilin u. d. Toluidinen 720.
ghton (H. P.), Introduction to qualitative Analysis [1142].
debrand (O.), Milchvorwärmer für Milchschleudern 881*.
ditch (J.), Flasche zur Bereitung kohlensaurer Getränke 881*.
ger (A.) u. Dreyfus (W. E.), Tragant 217.
l (A.), siehe: Bamberger (E.)
l (H. B.), 2,6-Diphenyl-4-nitrophenol 2-Phenyl-4-nitrophenol 1219.
lebrand (W. F.), siehe: Noyes (W. A.).
ler (M.), siehe: Plath (G.).
lyer (W. H.), Einw. v. Pykrylchlorid af Brenzkatechin 723.
tner (L.), Assimilation d. freien atmosphärischen Stickstoffs durch in oberirdischen Pflanzteilen lebenden Mycelien 2. — Siehe: Nobbe (F.).
chley (J. W.), Farbenphotographie 4.
rns (A.), Elektrolytische Best. von Mangan in Manganerzen 489.
n (T.), Synthese d. Picens 131.
chmann (M.), Äthylenphenylhydrazin 5.
sink (D. J.), Bildg. u. Umwandlung Mischkrystalle v. Natriumnitrat u. Kaliumnitrat u. v. Natriumnitrat mit Silbernitrat 7.
orf (W.), Das elektromotorische Verh. Chroms 95.
Hjelt (E.), Berzelius u. Magnus [1049].
Hladik (J.), Alkaleszenzbest. in kleinen Blutmengen 774.
Hodgkinson (W. R.) u. Limpach (L.), Trennung d. verschiedenen Isomeren, die im käuflichen Xylidin enthalten sind 381.
Höft (H.), Gesetzmäfsigkeit in d. Zus. d. Kuhmilch 436.
Hoehnel (M.), Nachw. d. Quecksilbers im Harn 627. — Vork. v. Dulcit in d. Rinde v. Evonymus artropurpureus 869. — Halogenderivv. d. Hexamethyltetramins, d. Urotipins 409. 1092.
Hoelken (E.), siehe: Römer (A.).
Hölken & Co., Färben mit Vidalschwarz 840*.
Hönig (G.), Wasserreinigungsapp. 384*.
Hönig (M.), Reinigung d. Zuckerfabrikabwässer 149.
Hoepfner (C.), Gewinnung v. Zink 528*.
Höring (P.), siehe: Liebermann (C.).
Hof (H.), siehe: Bredt (J.).
Hofer (H.), Elektrosynthese v. Diketonen u. Ketonen 801.
Hoff, siehe: Van't Hoff.
Hoffmann (F.), siehe: Schirp (H.).
Hoffmann (P.), Rkk. v. Antipyrin u. Tolypyrine inerseits u. u. Amidoantipyrin, sowie Pyramidon andererseits 519.
Hoffmeister (W.), Die Phosphate u. das Humussäureverfahren 361.
Hofmann (A.), Abziehbares Negativpapier 494*.
Hofmann (K. A.), Merkarbid $C_2Hg_6O_4H_2$ 1267. — Siehe: Sand (J.).
Hofmann (K. A.) u. Eichwald (E.), Abbau d. Merkarbids 1269.
Hofmann (K. A.) u. Marburg (E. C.), Stickstoffquecksilberverbb. 652.
Hofmann (K. A.) u. Sand (J.), Verh. v. Merkurisalzen gg. Olefine 1264.
Hoitsema (C.), siehe: Van Bemmelen (J. M.).
Holde (D.), Die bei d. Destillation d. fl. Bitumina u. d. Fettstoffe erhaltenen Pechrückstände 440. — Siehe: Allen (L.).
Holde (D.) u. Marcusson, Chem. Unterscheidung d. Peche 441.
Hollard (A.), Neue Elektroden für elektrolytische Best. 1242. — Analyse des industriellen Kupfers 1246.
Hollard (A.) u. Bertiaux (L.), Best. d. Arsens in d. Metallen u. Legierungen 1244.
Holleman (A. F.), Nitrierung d. Benzoës. u. ihres Methyl- u. Äthylesters 341.
Hollis (F. S.), Das symmetrische Chlorid d. p-Nitro-o-sulfobenzoës. 902.
Honold (R.), Zerlegbarer Acetylenentwickler 888*.
Hoppkins (A. J.), App. zur Beschleunigung d. Lsg. 88.

Hoppen (F. A.), Gewinnung gereinigter Kieselsäure u. Kieselflufssäure 79*.
v. Hornbostel (E.) u. Siebner (E. O.), Kondensation v. Glyoxal mit Isobutyraldehyd 13.
ter Horst (A.), siehe: Van Breukeleveen (M.).
Hough (A.), siehe: Hauscom (W. W.).
Houghton (A.), Darst. von Glasröhren 1144*.
Hovestadt (H.), Jenaer Glas und seine Verwendung in Wissenschaft u. Technik [1003].
Howells (V. A.), s.: Willgerodt (C.).
Huber (F.), Einlage für Stuckgegenstände 1145*.
Hüfner (G.), Gleichzeitige quantitative Best. zweier Farbstoffe 512.
Hüttemann (G.) u. Zrzawy (J.), Darst. eines Enthaarungsmittels 791*.
Hugershoff (A.), Acylderivv. der aromatischen Thioharnstoffe 331.
Hugot (C.), Stickstoffchlorid 650.
Huguenin, siehe: Durand (L.).
Hulett (G. A.), Kalibrierung einer Glasröhre 1122.
Humfrey (Ch.), Gaserzeuger 838*.
Humphreys (W. H.), Selbstthätiges Ausbessern von Verletzungen d. Luftreifens an Fahrrädern u. dgl. 1256*.
Hurion (A.), siehe: Parmentier (F.).
Hurtley (W. H.), siehe: Chattaway (F. D.).
Hutchins (G. P.), siehe: Browning (P. E.).
Hutchinson (A.), Stokesit 484.
Huysse (A. C.), Mikrochem. Rkk. 317. — Mikrochem. Nachweis des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums, Indiums und von Thiosulfaten 515.

Ibbotson (F.) u. Brearley (H.), Unters. von Wolframverbb. 266. — Schnellmethode zur Analyse metallischer Wolframpulver 266. — Trennung v. Wolfram- und Molybdän 490. — Trennung des Nickels u. Eisens durch Ammoniak 1245.
Iglauer (F.), siehe: Willstätter (R.).
Ikeda (K.), Ableitung d. van't Hoff'schen Gesetzes vom osmotischen Druck 1196. — Ableitung d. Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore für Dissociationsgemische 1196.
Illges (R.), Fuselöl 492*.
Imbert (H.), Neutralisationswärme und Acidimetrie in d. Kakodylsäure 283.
Imbert (H.) u. Astruc (A.), Acidimetrie 370.
Imbert (H.) und Belugou (G.), Esterifizierung der Phosphorsäure durch Glycerin 13.
Imbert (H.) und Badel (E.), Ausscheidung des Natriumkakodylats durch den Harn 829.
Immendorff (H.), Zus. v. Gründüngungsgewächsen, die auf Hochmoorboden u. leichtem Landboden angebaut waren 358.
Immerwahr (C.), siehe: Abegg (R.).
Ipatjew (W.), Rk. v. Nitrosylchlorid mit organ. Verbb. 756. — Nitrosate 756.
Ipsen (K.), Spektraler Blutnachw. 688.
Istomin (N.), Mercerisieren von Strähngarn 698*.
Istrati (C.) u. Oettinger (G.), Zucker in d. Maisstengeln 43.
Itasse (G.), Kopieren graphischer Erzeugnisse 698*.
Itzig (H.), siehe: Rosenheim (A.).
Izidore (A. F.) u. Biscons (M.), Schwefelsäurefabrikation 635*.

Jaboïn (A.), Krystallisiertes Strontium- u. Bariumphosphid 92.
Jackson (H.), Bildung v. α- u. β-Akrosäure aus Glykolaldehyd 285. 505.
Jacobiwerk, Nafskollergang 156*.
Jacobsen (E.), Chem.-technisches Repertorium [74]. [736]. — Auszüge aus Getreidemalz 1008*.
Jacobson (P.), Ergänzungsbände zu Beilstein's Handbuch d. organischen Chemie [695].
Jacobson (P.) u. Loeb (A.), Pentabrombenzol 809.
Jadin (F.), Verbreitung d. Myrosins und Gummis bei d. Gattung Moringa 821.
Jagelki (W.), siehe: Bredt (J.).
Jahrsetz (H. L.), siehe: Opitz (P.).
Jannasch (P.) und Biedermann (K.), Fällung u. Trennung d. Kupfers 786.
v. Janson (A.), Darst. v. o-Chlor-o-nitrobenzylbromid 1086*. — Darst. v. o-Chlor-o-nitrotoluol 1110*.
Japp (F. R.) und Moir (J.), Konst. des Amarins 134. 1224. — Rkk. des sogen. Dibenzylamarins 201. 1224. — Isoamarin 548. 1224.
Jaubert (G. F.), Naphtopurpurin 469. — Mattières odorantes artificielles [695]. — Diazotierung d. Safranins 772. — Darst. der Naphtalsäure 816.
Javal (E. A.), Materialzuführungsvorrichtung 75*.
Jean (F.), Qualitative Analyse d. Schwefelammoniumgruppe 1104. — Best. des Tannins u. d. Gallussäure 1107.
Jeancard u. Satie, Geraniumöle 348.
Jejunow (M.), Schwefeleisen und Eisenoxydhydrat in den Böden d. Limane u. d. schwarzen Meeres 778.
Jellinek (S.), siehe: Rosin (H.).
Jeltschaninow (J.), siehe: Petrenko-Kritschenko (P.).
Jenkins, siehe: Johnson.

nsen (O.), s.: v. Freudenreich (E.).
Jeremejew (P.), Chrysolithkrystalle ,us den Meteoriten v. Pawlodarsk 920. - Zeolithe und Calcit von Island 921. - Cerussit vom Altai 921. — Brucit 21. — Pseudomorphosen von Steatit, Serpentin u. Epidot nach Olivin 922.
rvis (H.), Best. des Mangans im Stahl 038.
sser (L.), Inversionsfähigkeit des Rohzuckers 106.
ssurun (A. D.), siehe: Davis (J. H.).
ttmar (J.), Das Färben des lohgaren Leders [74].
well (O. H.) u. (W. M.), Siebkopf für Filterabflufsrohre 76*.
b (A.), App. zum Messen von Gasentwickelungen bei konstantem Volum 1185.
hnson, Britton u. Jenkins, Best. d. Wirksamkeit d. organischen Stickstoffs n Düngemitteln 1233.
hnson (T. B.), siehe: Wheeler (H. L.).
lles (A.), Phosphometer 486. — Einw. . Jodlsgg. und alkal. Permanganatlsg. auf Harnsäure 730. — Best. d. Quecksilbers im Harn 924. — Best. d. Harnsäure im Harn 1105. — Rk. bei den Ureïden u. Purinderivv. 1246.
ly (A.) und Vèzes (M.), Encyclopédie Chimique [378].
nes (H. C.), Elektrolytische Dissociation gewisser Salze in Methyl- u. Äthylalkohol 321.
nes (H. O.), siehe: Fenton (H. J. H.).
nes (H. C.) und Chambers (V. J.), anormale Gefrierpunktserniedrigungen 08.
nes (W.), Thymin 285.
rissen (W. P.) u. Reicher (L. Th.), Einfl. von Katalysatoren bei der Oxydation von Oxalsäurelsgg. 274.
re (F.), siehe: Foerster (F.).
nniaux, Einw. trockener Salzsäure auf ilber 99.
ive, siehe: Prunier.
vett (H. A. D.), Pilocarpin u. Alkaloide er Jaborandiblätter 771. 1030. — Ein eues Glucosid aus Weidenrinde 1102. 224.
kenack (A.), Zus. d. Hühnereies 304. - Unters. u. Beurteilung d. Teigwaren Handels 520. — Entgegnung auf vorchende Bemerkungen 1002. 1311. — adenziehendes Brot 1170.
üptner (H.), Lösungstheorie v. Eisen Stahl 583.
g (C.), Brecher (A.) u. Kittel (A.), oliermasse 699*.
g (W. L.), siehe: Schuhmacher.
ghahn (A.), Sulfonsäuren d. Acetlide 1276.
ghahn (A.) u. Neumann (M.), Amiazobenzoltrisulfosäure 1278.
Kacer (F.), siehe: Scholl (R.).
Kahlbaum (G. W. A.), Schmelzpunkt d. Lithiums 652.
Kahlbaum (G. W. A.) u. Darbishire (F. V.), Faraday and Schoenbein, Letters 1836—62 [695].
Kahlenberg (L.), Bereitung v. metallischem Lithium 582. — Beziehung d. Geschmackes saurer Salze zu ihrem Dissociationsgrade 750.
Kalb (M.), siehe: Hantzsch (A.).
Kalischer (O.), Biologie d. peptonisierenden Milchbakterien 776.
Kaliwerke Aschersleben u. Kubierschky (K.), Zerlegung v. Gas- u. Dampfgemischen 929*.
Kalkow (F.), siehe: Vorländer (D.).
Kalle & Co., Chrompatentgrün 153. — Erzeugung v. Indigo auf Seide 494*. — Erzeugung schwarzer Färbungen auf Gespinstfasern 494*. — m-Kresolester d. kernsubstituierten Jodzimmtsäuren 704*. — Trijod-m-kresol 741*. — Dinitro-o-chlorbenzoësäure 742*. — Darst. d. Zimmtsäurecester v. halogensubstituierten m-Kresolen 885*. — Darst. v. o-Nitrobenzaldehyd 885*. — Darst. schwarzer Baumwollfarbstoffe 1055*. — Darst. v. primären Disazofarbstoffen 1079*. — Darst. d. Zimmtsäureester v. substituierten m-Kresolen 1086*. — Darst. v. Monojodthymol 1087*. — Haltbarmachung v. Akroleïnlsgg. 1119*. — Darst. v. Jodoleiweifsverbb. 1179*. — Darst. primärer Azofarbstoffe 1212*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen 1215*. — Anw. d. Indigosalzes im Zeugdruck 1254*.
Kandler (M.), siehe: Wehner (C.).
Karnicki (M.), siehe: Zycienski (M.).
Kasanezky (P.), siehe: Petrenko-Kritschenko (P.).
Kassatkin (N.), siehe: Van't Hoff (J. H.).
Kastle (J. H.) u. Clark (M. E.), Allotropische Veränderung d. Quecksilberjodids 278.
Kastner (C.), Zündmasse 494*.
Katsuyama (K.), Kuwahara (T.) u. Seno (K.), Einfl. d. Theïns auf d. Ausscheidung v. Alkalien im Harne 49.
Katz (E.), siehe: Fichter (F.).
Katz (J.), Zuckerbest. nach Allihn 520. — Quantitative Best. d. Santonins 877.
Katzer (F.), Rote Farbe v. Schichtgesteinen 219.
Kaufmann (B.), Darst. v. mit Metalloxydüberzug versehenen Glühkörpern 77*.
Kaufmann (L.), Färben v. Metallpapier 159*. — Rührapp. 525*.
de Kay Thompson jr. (M.), siehe: Goodwin (H. M.).
Kedzior (L.), Einfl. d. Sonnenlichtes auf Bakterien 562.

Kehrmann (F.), Komplexe anorgan. Säuren 99. — Stereochemie d. Chinonoxime 253. — Platzwechsel d. orthochinoiden Doppelbindungen in d. Azoniumkörpern 612.
Kehrmann (F.) u. Krüger (O.), Monohalogenthymochinone u. deren Monoxime 253.
Kehrmann (F.), Rüttimann (E.), Arsenduodeciwolframsäure, Arsenluteowolframsäure u. ihre Spaltungsprodd. 99.
Kehrmann (F.) u. Schoen (M.), Konst. d. Halogenthymochinonoxime 255.
Kehrmann (F.) u. Stoffel (M.), Nitro- u. Aminoflavinduline 614.
Kehrmann (F.) u. Valencien (Ch.), Verh. d. 2-Nitrophenylnaphtophenazoniums u. d. entsprechenden Aminokörpers gg. d. substituierten Wrkgg. d. Aminbasen 615.
Kelhofer (W.), Weitere Peronospora-Bekämpfungsmittel 432.
Keller (A.), Organ. Phosphorverbb. im Säuglingsharn 729.
Kellner (O.) u. Koehler (A.), Stoff- u. Energieumsatz d. erwachsenen Rindes bei Erhaltungs- u. Produktionsfutter 992.
Kellner (O.), Köhler (A.), Barnstein (F.), Zielstorff (W.), Lührig (H.) u. Mach (F.), Fütterungsverss. 992.
Kellner (O.), Köhler (A.), Lehmann (M.), Hering (F.), Wedemeyer (R.) u. Methner (Th.), Fütterungsverss. 992.
Kellner (O.), Köhler (A.), Lehmann (M.), Hering (F.), Wedemeyer (R.), Volhard (J.), Peters (H.), v. Gillern (H.) u. Zahn (O.), Fütterungsverss. 992.
Kellner (O.), Köhler (A.), Zielstorff (W.), Hering (F.), Ewert (R.) u. Lehmann (M.), Fütterungsverss. 992.
Keppeler (G.), siehe: Goldschmidt (H.).
Kerkmann (W.), Körnen v. Leder 159*.
Kerrinnes (H.), Zerkleinern v. Torf 1004*. — Trocknen v. Torf u. dgl. 1118*. — Torfverarbeitungsmaschine 1146*.
Kerschbaum (M.), Die aldehydischen Bestandteile d. Verbenaöles u. Verbenon 1024. — Berichtigung 1291. — Siehe: Tiemann (F.).
Kershaw (J. B. C.), siehe: Bredt (J.).
Kersten (E.), Abziehen klaren Bieres 1008*.
Keſsler (R.), Imitation v. Marmor 699*.
Kiefer (G. A.) u. Herbst (W.), Darst. künstl. Bausteine 1003*.
Kiesewalter (A.), Explosion eines Acetylengasometers 955.
Killing (C.), Der weiſse Beschlag an Rauchfängern u. Cylindern d. Gasglühlichtapp. 154.
Kinnigut (L. P.) u. Sanford (G. R.), Jodometrische Best. kleiner Mengen v. Kohlenoxyd 627.
Kippenberger (C.), Quantitative Best. d. Alkaloide mittels titrierter Jodlsg. 878. — Quantitative Ermittelung d. Chloralhydrats u. d. Chloroforms in d. gerichtlich-chem. Analyse 879.
Kipping (F. S.), Zers. d. Semicarbazone 762. — Isomere, partiell racemische Salze, welche fünfwertigen Stickstoff enthalten 767. — Siehe: Perkin (W. H.).
Kipping (F. S.) u. Hall (H.), Neue Synthesen d. Indens 770. 1027.
Kipping (F. S.) u. Peters (H.), Jodoniumverbb. vom Typus $JR^1R^2R^3$ 761.
Kipping (F. S.) u. Pope (W. J.), Charakteristik racemischer Fll. 204.
Kirschner (A. G.), siehe: Fog (S. L.).
Kirsten (A.), siehe: Klein.
Kishner (N.), Umwandlung v. Bromaminen bei Einw. v. Silberoxyd u. Hydroxylamin 653. 957.
Kisliansky, siehe: Bischoff (C. A.).
Kissel (H.), siehe: Hantzsch (A.).
Kiſsling (R.), Best. d. Flamm- u. Zündpunktes v. Schmierölen 491.
Kister (J.), siehe: Dunbar.
Kittel (A.), siehe: Jung (C.).
Klages (A.), Umwandlung v. Dihydrocarvon in Carvenon durch Ameisensäure 258.
Klages (A.) u. Liecke (C.), Eine Gesetzmäſsigkeit bei d. Abspaltung v. Halogenen aus d. Benzolkern 1125.
Klamt (E.), siehe: Harries (C.).
Klar (M.) u. Schulze (C.), Darst. v. Aldehyden, insbesondere v. Formaldehyd 1082*.
Klaudy (J.), Magnalium 245.
Klaudy (J.) u. Fink (I.), Ein neuer aromatischer Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{1}$. aus Erdölen 592.
Klein u. Kirsten (A.), Wiederherst. d. Verkäsungsfähigkeit erhitzter Milch 983. 1169. 1170. 1232.
Klein (J.), Kühlanlage 383*.
Klein (M.), Feststampfen der zu verkokenden Kohle 637*.
Kleinschmidt jr. (K.), Darst. eines Nährpräparates aus Hefe u. Fett 10..*
Kleriti (L.) u. Bilharz (O.), Schleuderseparator 528*.
Klett (A.), Reduzierende Eigenschaften d. Bakterien 561.
Kley (P.), Krystallinische Form d. Indigo 771.
Kling (A.), Biochem. Oxydation d. Propylglykols 280.
Klingenberg (G.), Ölfiltrierapp. 114.*
Klinger (W.), Gasselbstzünder 1146*.
Klippert, Rückgangsfrage d. Superphosphats 997.
Klobb (T.), Einw. v. Phenylisocyanat u. Anilin auf γ-Ketonsäuren 1289.
Klobbie (E. A.), siehe: Van Bemmelen (J. M.).

löcker (A.), Enzymbildg. bei d. Alkoholgärungspilzen 1136.
lostermann (M.), Anagyrin 1163.
lug u. Wolff, Wollschmelze, bezw. Spinnöl 158*.
noble (A. M.), Filter 930*.
nöpfelmacher (H.), siehe: Ditz (H.).
noll & Co., Darst. v. Triacetylpyrogallol 270*. — Darst. eines Gemenges v. Di- u. Tetracetat d. Chrysarobins 524*. — Lösliche Teerpräparate 741*.
noop (C. H.), Gewinnung citratlöslicher Schlacke beim Thomasprozeſs 935*. — Aufschlieſsen d. Thomasschlacke 935*.
nopf (C.) u. Westphal (E.), Trocknen, Destillieren u. Abkühlen v. schlammigen, pulver- u. stückförmigen Stoffen 790*.
norr (L.), Darst. v. Morpholinen 737*. — Darst. v. Aminoglykolen 1087*. — Darst. d. Acetonylacetons 1203.
Knorre (G.) u. Arndt (K.), Oxydation d. Hydroxylamins 394.
nueppel (Ch.), p-Amidochinolin u. Derivv. desselben 261.
obert (H. U.), Mikrokrystallographisches Verh. d. Wirbeltierblutes 773.
obert (R.), Chem. Verh. d. Arzneimittel u. Gifte im Organismus 617.
obrak (E.), Caseïn d. Frauenmilch 1134.
och (E.) u. Fuchs (G.), Der antibakterielle Wert d. Akroleïns 509.
och (L.), Die mikroskopische Analyse d. Drogenpulver [1142].
och (W. J. E.), Darr- u. Rösttrommel 118*.
chen u. Beeck, Darst. eines Beizpulvers 699*.
echlin (H.), Bleichen durch Dämpfen 51. — Bleichverf. mittels schwefligsauren Kalk 152. — Bleichen durch H_2O_2 152.
hler (A.), siehe: Kellner (O.).
hler (G.), Lehrbuch d. Bergbaukunde [737].
hler (H.), siehe: Lunge (G.).
elichen (K.), Chem. Dynamik d. Acetonkondensation 1060.
nig (J.), Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung 1000. — Beziehungen zwischen d. Chlor- u. Salpetersäuregehalt in verunreinigten Brunnenwässern 1166. — Frage d. unbeschränkten Zulässigkeit d. Stärkesirups für d. Bereitung v. Nahrungsmitteln 1174.
nig (W.), siehe: v. Lommel (E.).
nigs (W.), Einw. von Aldehyden auf Chinolinderivv. 800. — Überführung v. Chinaalkaloiden in Derivv. d. γ-Phenylchinolins 474. — Tetrahydro-α-chinolylpropionsäure 478.
nigsberger (J.), Färbende Substanz in Rauchquarz 367.
ppen (O.), siehe: Weinland (R. F.).
Körting (L.), Gegenwärtiger Stand der Acetylenbeleuchtung 155.
Köthner, Selbststrahlende Materie 391.
Koetz (A.), Xylylensulfhydrate 854. — Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den Disulfonen, Trisulfonen und Tetrasulfonen 1123.
Kogan (R. L.), Das Asphalt und seine Anw. [74].
Kohl, siehe: Swerak.
Kohlrausch (F.), Kleiner Leitfaden zur praktischen Physik [74]. — Hydrolyse einiger Chlorverbb. von Platin, Gold u. Zinn 1190.
Kohn (Ch. A.) u. Trantom (W.), Einw. von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd 193.
Kohn (L.), Einw. v. Cyankalium auf aliphatische Aldehyde 402. — Molekulargröſse d. Aldole 587. — Siehe: Bleier (O.). — Siehe: Franke (A.).
Kohner (E.), Synthetische Darst. d. Iretols 417. — Brillantechtrot G 912.
Kolbig (E.), Lackieren 699*.
Kondakow (J.) und Lutschinin (E.), Bemerkung 467.
de Koninck (L. L.), Lehrbuch d. qualitativen u. quantitativen Mineralanalyse [269].
Konowalow (D.), Beziehung d. Ammoniaks zu Salzen in wss. Lsg. 646. 938.
Konowalow (M.), Nitrierung d. Methans 975. — Salze d. Nitroverbb. mit Stickstoffbasen 1092. — Darstellungsweise d. Menthens und Camphens 1101.
Konowalow (M. J.), Allotropien d. einfachen Körper oder Elemente [378].
Konowalow (M.) u. Plotnikow (W.), Neue Verbb. v. Aluminiumhalogensalzen mit organ. u. mineralischen Substanzen 966.
Kornacher (F.) und Brumm (M.), Erzeugung v. Schriftzügen auf sensitivem Papier 382*.
Kornacher (F.) u. Brumm (R.), Gerben u. Zurichten v. Schafleder 639*.
Kornauth (K.), Fütterungsvers. mit einem Hunde mit stickstoffhaltigen Mineralien 365. 832.
Korndorfer (J.), Acetylenentwickler 638*.
Kossel (A.), siehe: Steudel (H.).
Kostanecki u. Feuerstein, Best. der Konst. d. Brasilins 133. 605.
v. Kostanecki (S.), siehe: Bloch (M.)
v. Kostanecki (St.), s.: v. Harpe (B.).
v. Kostanecki (St.) u. Schmidt (Th.), 2,3',4'-Trioxyflavon 551.
v. Kostanecki (St.) und Tambor (J.), Aufbau d. Flavons aus seinen Spaltungsprodd. 552.
Kovács (J.) und Sötét (S.), Unterscheidung des natürl. Asphaltbitumens von Petroleumpech 442.

v. Kowalevsky (W.), Wss. Zinnchloridlsg. 503.
Kraemer (G.) u. Spilker (A.), Harzöl 297.
Krafft (E.), Kurzes Lehrbuch d. Chemie [522].
Krantz (H.), Spannen, Trocknen u. Carbonisieren v. Geweben 383*.
Kraus (A.) u. (O.), Plastische Masse zur Aufnahme v. Letternabdrücken 1145*.
Kraus (Ch. A.), siehe: Franklin (E. C.).
Kraus (E. A.), Acetylenentwickler 1148*.
Krauth (J. W.), Darst. v. Dihydrojonon u. seinen Homologen 495*.
Krefting (A.), Darst. v. Platten u. Gegenständen 640*. — Filtration 930*.
Kreidmann, Basicin 1208.
Kreidmann (A.), Darst. eines leicht löslichen caffeïn- u. chininhaltigen Präparates 1084*.
Kreis (H.) u. Rudin (E.), Nachw. des Phytosterins u. Cholesterins in Fetten 67.
Kreis (H.) u. Wolf (O.), Verseifungsgeschwindigkeit einiger Fette 376.
Krell (G.), Konzentrationsapparat für Schwefelsäure 1120*.
Kremer (J.), Acetylenentwickler 448*.
Kretschmann (E.), Darst. v. Papier für geheime Mitteilungen 1256*.
Krieger (H.), siehe: Cohnheim (O.).
Krifsmanek (H.) und Auderieth (F.), Vorrichtung zum Mercerisieren, Bleichen u. Waschen v. Garnen 840*. — Garnhaspel 1255*.
Kröhnke (O.), Zerstörende Wrkg. freier Kohlensäure im W. auf Eisen 1168.
v. Krohn (H.), Acetylenentwickler 1147*.
Kropf (P.), Gärverfahren für Bier 882*.
Krügel (C.), siehe: Ladenburg (A.).
Krüger (F.), Vork. v. Chlorverbb. im käuflichen „reinen“ Methylalkohol 756.
Krüger (M.), Abbau d. Caffeïns im Organismus d. Kaninchens 210.
Krüger (O.), siehe: Kehrmann (F.).
Krüger (O.) & Co., Niederschlagen von Metallen 982*.
Krüger (Th. R.), Nukleone 46.
Krug u. Wehner, Senfgélée 1149*.
Krusche (E.), Filzartiger Stoffe aus Cellulose 638*.
v. Krusenstiern (O.), siehe: Bischoff (C. A.).
Kubierschky (K.), siehe: Kaliwerke Aschersleben.
Kudernatsch (R.), Hexaäthylidentetramin 901.
Kühn (R.), Acetylenapparat 1148*.
Küster (F. W.) u. Crotogino (F.), Potential d. Jodelektrode 497.
Küster (F. W.) u. Thiel (A.), Best. d. Schwefelsäure bei Ggw. v. Eisen 434. — Potential d. Silbers 497.
Küster (W.), Spaltungsprodd. d. Hämatins 728.
Kuhara (M.) u. Chikashigé (M.), Best. d. Schmelzpunktes 241. 889.
Kunberger (Th.), siehe: Prignitz (F.).
Kunckell (F.), Darst. v. aromatischen Amidoketonen 240*.
Kupferhütte E. Bieber & Co., Trommelröstofen 934*.
Kurnakow (N. S.), Äthylenverb. des Nickels 402.
Kurnakow (N. S.) u. Gwosdarew (N. J.), Äthylendiaminverbb. d. Nickel u. d. Palladiums 9. 167.
Kurnakow (N. S.) u. Kusnezow (A. N.), Verb. v. Metallen 584.
Kusnezow (A. N.), siehe: Kurnakow (N. S.).
Kuwahara (T.), s.: Katsuyama (K.).
Kym (O.), Einw. v. Dinitrochlorbenzol auf Kaliumbenzoat und Acetamid 294. — Amidierte α-Phenylbenzthiazolderivate 299.
Kynaston (W. C. R.), Unters. v. Cayennepfeffer 828.

Laag (H.) & Co., Färben v. Geweben auf d. Jigger 698*.
Laar, siehe: Van Laar.
Labbé (H.), Citronellal 195. — Bildung von Bariumdisulfitverbb. d. Citrals und Citronellals 196. — Darst. d. Anisaldehyds 255. — Addition v. Natriumdisulfit an d. doppelten Bindungen 258. — Ein Dihydrodisulfonsäurederivat d. Carvons 1155
Labbé (H.), siehe: Flatau (J.).
Labhardt (H.), siehe: Rupe (H.).
Labhardt (H.) u. v. Zembrzuski (K.), Unsymmetrische disubstituierte Hydrazine 82.
Laborde (E.), Einfl. einiger Alkohole auf d. Verdauung d. Albuminoide 50.
Lachman (A.), Diäthylhydroxylamin 1065. — Das Bewad'sche Triäthylaminoxyd 1066. — Das fünfwertige Stickstoffatom 1067.
Lacroix (A.), Granit der Pyrenäen 313. — Neue Gruppe homogener Einschlüsse in vulkanischen Gesteinen 623. — Eine wasserfreie, optisch-negative Kieselsäure 623. — Quarzführende Granite u. Syenite 1238.
Ladenburg (A.), Entwickelung d. Chemie in d. letzten 20 Jahren [886].
Ladenburg (A.) u. Krügel (C.), Messung tiefer Temperaturen 750. — Krypton 945.
Ladenburg (A.) u. Scholtze (K.), α-α₁-Methylpyridincarbonsäure 1103.
Ladisch (K.), siehe: Einhorn (A.).
Lam (A.), Refraktometrischer Wert für Butter 1248.

ambiotte frères (P.), Trocknen von Holz 75*.
ambling (A.), Rösten v. Flachs, Ramie, Hanf etc. 1004*.
ance (D.), de Bourgade (R. L. E.) u. Schmitz (L.), Elektrisch geheizter Ofen 932*.
ander (G. D.), Gemisch v. Silberoxyd u. Alkylhaloiden als alkylierendes Agens 454. — Alkylierung vermittels trockenen Silberoxyds u. Alkyljodide 1063.
andfried (E.), Tabakspfeifen 237*.
andin (J.), Nachw. von Rohrzucker in Milchzucker 835. — Darst. v. Calciumcarbid 1152*.
ane (N. J.), Passender Laboratoriumsapp. zur Gaserzeugung 635.
angbein (G.), Elektrogravüre 148.
ange, siehe: Selwig.
angebartels (H.), Sprudelsoole 525*.
angguth (E.), Entwickelung d. magnetischen Aufbereitung 148. — Das elektromagnet. Aufbereitungsprinzip 1040. — Elektromagnetisch. Erzscheider 1142*.
anghans (R.), Darst. v. Glühkörpern 156*. — Darstellung v. Erdglühkörpern 933*.
angbeck & Co., Verzierung v. Holz-, Metallflächen etc. 493*.
angmeier (A. C.) u. Baskerville (Ch.), Index to the Literature of Zirconium [695].
angmuir (A. C.), Best. v. Schwefel in Asphalt 785. — Best. v. Nickel in Nickelerzen 785.
annois (H.), Acetylenentwickler 1006*.
Lapparent (A.), Traité de Géologie [269].
apworth (A.), Einw. hydrolytischer Agenzien auf α-Dibromcampher u. Konst. d. Bromcamphorensäuren 198. — Funktion d. charakteristischen m-orientierenden Gruppen 1278.
apworth (A.) und Chapman (E. M.), Einw. v. rauchender Salpetersäure auf α-Dibromcampher 467. 857. — Einige aus α-Dibromcampher erhaltene Säuren 766. 1026.
.ane (H.), Nachw. v. betrügerischen Zusätzen zu Knochensuperphosphat 72.
.ssar-Cohn, Chemie d. tägl. Lebens 737]. — Das Ungeeignete d. neuerdings für d. Berechnung d. Atomgeww. vorgeschlagenen Grundzahl 16,000 [737].
wrow (D.), Benzoylierung d. Hexonbasen 46.
xa (O.), Reifung v. 2 Arten Backsteinkäse 54. — Prodd. d. normalen Zuckerfabriksbetriebes 1298.
yoix (A.), Amalgamiervorrichtung 528*.
ach (A. E.), Fremde Farbstoffe in der Milch 1169.
an (B.), Dibrombutantetracarbonsäureester u. Synthese d. Tetrahydrofurfuran-2,5-dicarbonsäure 507.
Leathes (J. B.), Chemie d. Ovarialmucoide 45.
Lebbin (G.), Verkehr mit Heilmitteln u. Giften [737]. — Verteilung d. Nährstoffe in d. Hühnereiern 1232.
Lebeau (P.), Strontium-, Barium- und Lithiumarsenid 93. — Le Silicium et ses combinaisons artificielles [269]. — Darst. v. Alkaliarseniden u. -antimoniden und einiger Beziehungen der Alkalimetalle 650. 1010.
Lebeau (P.), siehe: Moissan (H.).
Le Bel (J. A.), Asymmetrischer Stickstoff 1064.
Lechartier (G.), Ackererden d. Kantons Redon 1301. — Agronomische Karten d. Kantons Redon 1237.
Le Chatelier, siehe: Berthelot.
Le Chatelier (H.), Anw. d. Phasenregel auf Legierungen u. auf Gesteine 392.
Le Debruyne, Carbidzuführung f. Acetylenentwickler 158*.
Ledebur (A.), Handbuch d. Eisenhüttenkunde [1050].
Lederer (L.), Darst. v. Oxyphenoxacetsäuren 1116*.
Lederfabrik Weilderstadt, L. Koch, Schnellgerbung 1004*.
Leduc (A.), Nouvelles recherches sur les Gaz [1050].
Leent, siehe: Van Leent.
Lees (F. H.) und Perkin jr. (W. H.), Einw. von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid 545.
Lefebvre (D.), siehe: Roussel (E.).
Lefebvre (P.), Einw. v. Amylchlorid auf Calciumcarbid 1013.
Lefèvre (J.), La liquéfaction des Gaz [269].
Leffer (L. G.), Sammlerelektrode 77*.
Lefranc (L.), Darst. v. Holzstöpseln 839*.
Légier (E.), Manuel de fabrication du Sucre [1050].
Lehfeldt (R. A.), Theorie d. elektrolytischen Lösungsdruckes 648. — Textbook of physical Chemistry [695].
Lehmann (C.), siehe: Cellarius (R.).
Lehmann (M.), Best. d. Jodoformgehaltes in Verbandstoffen 693. — Best. d. Sublimatgehaltes 876. 998. — Siehe: Kellner (O.).
Lehmann (R.), Entbitterung v. Lupinen 1149*.
Leichmann (G.) u. v. Bazarewski (S.), Einige in reifen Käsen gefundene Milchsäurebakterien 1137.
Leidié (E.), Rhodiumsesquichlorid und Iridiumsesquichlorid 279. — Rhodicyanide 401.
Leighton (V. L.), siehe: Michael (A.)
Leipziger (R.), Stoffwechselverss. mit Edestin 210.

Lencauchez (A.), Etudes sur divers Gaz combustibles [378].
Lendner (A.), Hefen d. Genfer Weinlandes 1251.
v. Lengyel (B.), Radioaktives Barium 1191.
Lenher (V.), Neue Tellurverbb. 945.
Lenher (V.) u. Loos (H. A.), Zers. von Nickelcarbonyl 754.
Lenher (V.) u. Morgan (J. L. R.), Das spez. Gew. u. der elektrische Widerstand d. metallischen Telluriums 581.
Leonard (N.), Beziehungen zwischen spez. Gew., Fett u. fettfreier Trockensubstanz in Milch 925.
Leonhardi (A.), Stempelung v. Fleisch 159*.
Leroy (E.), Narceïn 302. — Mekonin, Opiansäure, Hemipinsäure 661.
Lesch (R.) u. Polte (B.), Cementdachfalzziegel 838*.
Léser (G.), Cyklische Isomerisation des Methyloktandienonols 12.
Lessing (R.), siehe: Willstätter (R.).
Le Suer (H. R.), Das Öl v. Carthamus tinctorius 857. — Prodd. d. Einw. v. geschmolzenem Kali auf Dihydroxystearinsäure 1068.
Le Sueur (H. R.), s.: Crossley (A. W.).
Leteur (F.), Mitreißen v. Chlorsilber durch Merkurochloramid 508.
Letts (E. A.) u. Blake (R. F.), Kohlensäureanhydrid d. Atmosphäre 1198.
Leuschel (R. F.), Darst. eines Schießpulvers 495*.
Leusden (J. C.), Vogel od. Menschenblut 437.
Levene (P. A.), Mucin 772.
Levinstein Lim., Darst. von Dinitrostilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluolsulfosäure 1085*.
Levites (S.), Glutinpeptonbrom- u. jodhydrat 427.
Levy (M.), Photographie mit Röntgenstrahlen 698*.
Lewin (J.), siehe: Pinner (A.).
Lewin (L.), Rk. d. Akroleïns 103. — Giftwirkg. d. Akroleïns 559. — Toxikologische Stellung d. Raphiden 1300. — Siehe: Schweinfurth (G.).
Lewis (G. N.), Allgem. Gleichung für freie Energie u. physiko-chem. Gleichgew. 3. 648.
Lewis (W. J.), Treatise on Crystallography [74].
Lewkowitsch (J.), Wert d. Acetylzahl in der Fettanalyse 375. — Theorie des Verseifungsprozesses 402. - Trennung d. Ölsäure v. anderen Fettsäuren 926.
Ley (H.), Chemie d. Quecksilbers 1094.
v. d. Leyen (E.), siehe: Harnack (E.).
Lézé (R.), Best. d. Fettes in d. Milch 69.
Liciński, siehe: Tambor (J.).
Liebermann (C.), Derivv. d. Dibrom-α-naphtochinons 666. — Rhabarberstoffe u. damit verwandte Körper 869.
Liebermann (C.), Höring (P.) und Wiedermann (F.), Abkömmlinge der Karminsäure 473.
Liebknecht (O.), siehe: du Bois (H.).
Liebknecht (O.) u. Wills (A. P.), Molekulare Suszeptibilität paramagnetischer Salze d. Eisengruppe 583.
Liebreich (O.), Fortgesetzter Gebrauch kleiner Mengen Borsäure 616. -- Wrkg d. Borsäure u. d. Borax 680.
Lieck (H.), siehe Pauly (H.).
Liecke (C.), siehe: Klages (A.).
Liesegang (R. E.), Umkehrbare photochem. Vorgänge 1258.
Lilienthal, Fütterungsverss. mit Blutmelasse 1235.
Limpach (L.), s.: Hodgkinson (W. R.).
Lindauer (G.), Glykol u. Aldol d. Furanreihe 607.
Linde (O.), Maſsanalytische Best. der Alkaloide 878. — Siehe: Troeger (J.).
Linde, Gebr., Kaffeebohnen 1008*.
Lindemann (L.), Dekorationstafeln 93.*
Lindemann, Veränderungen d. Gesamtstoffwechsels bei Vergiftung mit Pulegon 306.
Lindet, Fettbest. in d. Molkereiprodd. 1108.
Lindet (L.), Verhältnis v. Dextrose und Lävulose in d. Blättern d. Rübe 991
Lindgren (W.), Granodiorit 1078.
Lindner (P.), Biolog. Bedeutung d. Zymase für d. Hefe 1033.
Linebarger (C. E.), Oberflächenspannungen v. Gemischen v. Schwefelsäure u. W. 580. — Best. für die Prüfung von Thermometern 889.
Lingenbrink (E.), siehe: Busch (M.).
Lintner (C. J.), Selbstgärung d. Hefe 54
Lippert (Ph.), siehe: Schroeder (K.).
Lippert (W.), Einfl. d. Luftfeuchtigkeit auf d. Sauerstoffabsorption d. Öle 635.
Lipschitz, siehe: Bischoff (C. A.).
Lischke (W.), siehe: Fromm (E.).
Litterscheid (F. M.), Anagyrin 1163. — Verh. d. Cytisins, d. Carpaïns u. d. Cotohydrins zu Phenylsenföl 1164.
Loeb (A.), siehe: Jacobson (P.).
Löb (W.), Leitfaden d. praktischen Elektrochemie [74]. — Elektrolytische Darst. indulinartiger Farbstoffe 672.
v. Loeben (W.), Einfache Filterpresse zum Gebrauch im Laboratorium 81.
Loew (E.), Theorie d. Schwefelsäurebildungsprozesses 1040.
Loew (O.), Sind Bakterien die Ursache d. Tabakfermentation? 731.
Loewenherz (R.), Zers. d. organ. Halogenverbb. in amylalkoholischer Lsg. 535.
Loewenthal (E.), Handbuch d. Färberei d. Spinnfasern [522].

öwenthal (R.), Handbuch d. Färberei [269].
oewi (O.), Nukleïnstoffwechsel 871.
oewy (A.), Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs im menschlichen Blute 49.
Lommel (E.) u. König (W.), Lehrbuch d. Experimentalphysik [836].
ongstaff (J. P.), Ammoniummolybdat als empfindliches Reagens auf Zinnchlorür 226.
oomis (E. H.), Gefrierpunkt wss. Lsgg. v. Nichtelektrolyten 897.
oos (H. A.), siehe: Lenher (V.)
oos (V.) und Ottermann (G.) & Co., Erzeugung von Heiz- und Leuchtgas 1146*.
opatin (P. u. J.) und Galecki (W.), Torf 637*.
ordkipanidze (S.), s.: Melikoff (P.).
orenz (F.), siehe: Specht (L.).
orenz (H.), siehe: Traube (W.).
orenz (R.), Änderung d. freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbb. einiger Schwermetalle 5.
orenz (R.) u. Helfenstein (A.), Elektrolyse geschmolzener Salze 642.
orenz (R.) u. Wehrlin (H.), Kochsalzzerlegung 746.
'Orsa, siehe: Bamberger (E.).
orscheidt (K.), siehe: Engel (R.).
ory (Ch. A.), siehe: Duane (W.).
ouguinine (W.), Latente Verdampfungswärmen einiger Nitrile 451.
ow (A. H.), Technische Best. d. Zinks 1140.
ıcas (A.), Nitroaceton 14.
ıkow (C.), Elektrolytische Gewinnung v. unlöschen od. schwer löslichen Oxyden od. Salzen 76*.
ıhrig (H.), Relative Verdaulichkeit einiger Nahrungsfette im Darmkanal d. Menschen 683. — Siehe: Kellner (O.).
illemann (J. C. A.) u. Matthew (J.), Acetylenentwickler 448*. — Gasometer 638*. — Acetylenentwickler 638*.
ıff (A. P.) u. Fage (F. J. M.), Manual of Chemistry, inorganic and organic [836].
ıhn (R.), Saftheber 1150*.
ımière frères u. Seyewetz, Anw. v. Oxydsalzen zum Abschwächen d. photographischen Bildes 1047.
.nge (G.), Reinigung d. Acetylens 236. — Geschichte d. Darst. v. Schwefelsäureanhydrid 437. — Beleuchtg. sonst, jetzt u. einst [737]. — Chem.-technische Unteruchungsmethoden [737]. — Granulierte Hochofenschlacken 1173.
nge (G.) u. Köhler (H.), Die Indutrie d. Steinkohlenteers u. Ammoniaks 522].
nge (G.) u. Segaller (D.), Best. v. Sulfiten u. Thiosulfaten 1037.
ther (R.), Natur d. latenten Bildes 440.
— Umkehrbare photochem. Prozesse 387. 894.
Lutschinin (E.) siehe: Kondakow (I.).
Lynch (L. A.), s.: Browning (Ph. E.).

Maafs (A.), Leitfaden d. landwirtschaftlichen Chemie [836].
Maafs (Th.), siehe: Auwers (K.).
Mabery (Ch. F.) und Clymer (W. R.), Best. v. Kohlenstoff u. Wasserstoff 1139.
Mac Coy (H. N.), App. zur Best. d. Molekulargew. durch d. Siedepunktsmethode 1186.
Mac Donnell (M. E.), Milchsäurebakterien 731. [836].
Mac Gregor (J. G.), Dissociationstheorie bei Elektrolyse wss. Lsgg., welche zwei Elektrolyte und ein gemeinschaftliches Ion enthalten 387. — Ionisation komplexer Lsgg. 390. — Berechnung der Elektrolyse v. Lsgg. mit 2 Elektrolyten 1257.
Mac Gregor (J. G.) u. Archibald (J. H.), Ermittelung d. Leitungsvermögens mäfsig mit W. verdd. Doppelsalzlsgg. 937.
Mach (E.), Die Prinzipien d. Wärmelehre [737].
Mach (F.), siehe: Kellner (O.).
Mach (L.), Aluminium-Magnesium-Legierung 80*.
Mac Ilhiney (P. C.), Best. d. Bromabsorption v. Ölen 377.
Macintyre (A. E.), siehe: Duden (P.).
Mac Kee (R. H.), siehe: Stieglitz (J.).
Mackensen (A. W.), Schnitzelpressen 882*.
Mac Kenzie (A.), s.: Marckwald (W.).
Mackes (H.), Kühlen v. Luft 1117*.
Macleod (J. J. R.), Phosphor im Muskel 47.
Mac Millan (W. G.), Treatise on Electro-Metallurgy [269].
Mac Pherson (W.), Natur der Oxyazoverbb. 30.
Mac Pherson (W.) und Fischer (R.), Einw. v. α-acylierten Phenylhydrazinen auf d. Chlorderivv. d. Chinone 902.
Magnanini (G.) u. Vannini (F.), Bewertung d. Calciumcarbids d. Handels 1308.
Magnanini (G.) u. Zunino (V.), Best. d. Brennwertes fossiler Brennstoffe 1249.
Magnier de la Source (L.), Vorsichtsmafsregeln bei acidimetrischen Best. 1103.
Magnus (R.), Veränderung d. Blutzus. nach Kochsalzinfusion 1036.
Maillard (L.), Ein krystallisiertes Fibrin 479.
Mainini (C.), siehe: Grandis (V.).
Mall (F. J.), siehe: Browning (Ph. E.).
Mallet (F. R.), Sulfate v. d. Form $2MSO_4 \cdot R_2SO_4$ 216. 873.
Mallet (J. W.), The physiological effect of Creatin and Creatinin [1142].

v. Malmborg (C.), Om Acetylenbelysning [695].

Malméjac (F.), Eine Veränderung d. destillierten Kirschlorbeerw. 871. — Reinigung d. W. durch Halogene 1167.

Malpeaux (L.), Düngewert d. Ölkuchen 431.

Mamlock (L.) und Wolffenstein (R.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Fettamine 454.

Manchot (W.), Freiwillige Oxydation 132.

Mankiewicz, Salicylsulfosäure als Eiweifsreagens 630.

Mankowski (A.), Ein neues Nährsubstrat 679.

Mann (G.), siehe: Auwers (K.).

Mannheim (E.), siehe: Partheil (A.).

Mansfeld (M.), Fälschungen in Österreich-Ungarn 563.

Maquenne (L.), Darst. d. Azelaïnsäure 250. — Honigtau v. Evonymus japonica 250. — Les Sucres et leurs principaux dérivés [695].

Marburg (E. C.), s.: Hofmann (K. A.).

March (F.), Einw. d. Monochloressigester auf Natriumacetylaceton 1204.

March (O.), Elektrolytische Zellen 931*.

Marchlewski (L.), Chemie des Chlorophylls 45. 480. 1133.

Marckwald (W.), Stereochemie d. Stickstoffs 283. — Verh. d. Sulfamide primärer Amine gg. Alkali 287. — Dimethylenimin 851. — Farbe d. Pikrinsäure und ihrer Lsgg. 1131. — Siehe: Esch (W.).

Marckwald (W.) u. v. Droste-Huelshoff (A.), Darst. sekundärer Amine d. aliphatischen Reihe 524*.

Marckwald (W.) u. Mac Kenzie (A.), Spaltung racemischer Verbb. in. d. aktiven Komponenten 466.

Marco (F.), Nozioni di Chimica [1003].

Marcus (E.), Ein in W. lösliches Serumglobulin 46.

Marcus (M. M.), Bronzeähnliche Legierung 79*.

Marcusson, siehe: Holde (D.).

Marek (W.), Wasserdestillation 386.

Marfori (P.), Oxymethylanthrachinone 1292.

Marie (C.), Best. d. Phosphors in organ. Verbb. 62. 371. — Elektrolytische Best. d. Bleies 1038.

Marmier (L.), siehe: Abraham (H.).

Marnas, siehe: Bonnet.

Maronneau (G.), Darst. v. Eisen-, Nickel-, Kobalt- u. Chromphosphüren 845.

Marpmann (G.), Handwörterbuch der chem. Apparatenkunde u. analytischen Technik [1142].

Marquis (R.), Benzoylfurfuran 299.

Marr (A.), Behandeln v. Cops mit Flotten 1053*.

Marschhausen (F. L.), Reinigen von Papiermaschinensieben 839*.

Marsh (J. E.), Einw. v. Schwefelsäure auf Fenchon 196.

Marshall (A.), Jodzahl v. Ölen 1039.

Marshall (H.), Die Persulfate v. Rubidium, Cäsium u. Thallium 582.

Martin (E.), Plattieren von Stahlblechen mit Silber 792*.

Martin (G.), Einfl. des W. auf die Verbrennung d. Kohlenoxyds 394.

Martino (F. W.) u. Stubbs (F.), Fällung v. Edelmetallen 934*.

Martins (L.), Universalchamottedreieck u. Exsikkatoreinsatz 387.

Marx (C.), Eisschrank 790*.

Marzichi (G.), siehe: Schiff (H.).

Maschinen- und Armaturenfabrik vorm. H. Breuer & Co., Nasse Aufbereitung 446*.

Massol (G.), Acidimetrischer Wert d. substituierten Malonsäuren 535. — Thermische Unters. d. normalen Adipinsäure 657. — Thermische Unterss. d. Protokatechusäure od. Dioxybenzoësäure [...]

Masson (O.), Isländischer Kalkspat als Urmafs für d. Mafsanalyse 689.

Massoulier (P.), Beziehungen zwischen d. elektrolytischen Leitfähigkeit u. d. inneren Reibung in Salzlsgg. 894.

Masuyama (M.), siehe: Müller (J. [...]

Mathews (J. A.), Kontinuierliche Erzeugung u. Entw. v. Acetylen 789. — Siehe: Miller (E. H.).

Mathews (J. A.) und Watters (L. L.), Goldcarbid 755.

Matthew (J.), siehe: Lüllemann (E. A. u. J. C. A.).

Mauzelius (R.), Neue Mineralien 1[...]

Mawrow (F.), Einw. von Chlor auf [...] Suspension v. Kupferhydroxyd in [...]lauge 950.

Maximowitsch (S.), Ein fünfwertiger [...] aus Methyldiallylcarbinol 1064.

Maxwell (W.), Thätigkeit der Versuchsstation auf Hawaii 357.

Mayer (A.), Verteilung der diastatischen Enzyme in d. Kartoffelpflanze [...]

Mayer (F.), siehe: Auwers (K.).

Mayer (K. J.), Entwässerungsvorrichtung für Steinkohlen 934*.

Mayer (P.), Phenylhydrazinverbb. d. Glucuronsäure 284. — Bedeutung d. Glucuronsäure für die Phenylhydrazinprobe 284.

Mayer (P.) u. Neuberg (C.), Nachw. gepaarter Glucuronsäuren 1000.

Mayer Sohn (A.), Schnellessigfabrik 492*.

Mayer (W.), Kühlraum 76*.

Mazé, Verdauung der Reservestoffe [...] Samenkörper 727.

Mazé (P.), Einfl. d. Salpeterstickstoffs [...]

d. Ammoniakstickstoffs auf d. Entw. des Mais 687. — Evolution du Carbone et de l'Azote dans le monte vivant [787[.
Mazzara (G.), Lezioni di Chimica generale [695].
Meade (R. K.) u. Attix (J. C.), Best. d. flüchtigen brennbaren Substanz in Koks u. Anthracitkohle 872.
Mechernicher Bergwerksaktienverein, Erzscheider 528*. — Elektromagnetischer Erzscheider 792*. 934*. 1142*.
Mecke, Bildg. von Knallgas in Dampfkesseln 146. — Nachw. v. Rohrzucker in Margarine 485.
Meerburg (P. A.), Derivv. d. Brenzweinsäure 169. 757.
Mehring (H.), Kurzgefafster Leitfaden d. Agrikulturchemie [836].
Meihuizen (S. H.), siehe: Aronstein (L.).
Meijer (H. A.), Beknopt Leerbock der organische Chemie [695].
Meisenheimer (J.), siehe: Thiele (J.).
Melikoff (P.) u. Lordkipanidze (S.), Fluorhyperborate 90. 277. 1091.
Mellmann (P.), Zerkleinern v. Phosphatschlacke 792*.
Memmo (R.), Gewinnung eines industriell verwertbaren Gases bei der Darst. von Calciumcarbid 78*.
Menne (E.), Pseudoharnstoff 804.
Mennicke (H.), Nachw. v. salpetriger S. in W. mit Amidonaphtol-K-säure 733.
Menschutkin (B.), siehe: Wolkow (A.).
Menschutkin (N.), Bau der Säureamide 1070. — Rk. zur Unterscheidung v. aliphatischen Aminen 1071. — Verbindungsgeschwindigkeit v. aliphatischen u. sekundären Aminen 1071. — Reaktionsgeschwindigkeitsänderung in aromatischen Verbindungsreihen 1071.
Merck (E.), Tuberkulol 683. — Präparate 684. — Entgiftungsapp. bei Vergiftungen durch Blausäure u. Cyankalium 829. — Darst. von Acidylmorphincarbonsäureestern 1085*. — Darst. v. Methylmorphin u. Äthylmorphin 1086*. — Tuberkulosetoxin 1119*.
Merriman (L. L.), siehe: Davis (J. H.).
Merz (E.), Gasreiniger 157*.
Merz (V.), Berichtigung 760.
Merz (V.) u. Strasser (H.), Naphtylierte Phenylendiamine 848. — Diamidiertes Dixenylamin 759. — Einw. von Tetramethyldiamidobenzophenon auf α-Dinaphtylbenzidin 759. — Darst. d. Resorcinmonomethyläthers 760.
Messerschmitt (A.), siehe: Goldschmidt (H.).
Messinger (J.), Best. d. Salicylsäure 925.
Metallurgische Gesellschaft, Scheideapparat 527*. — Magnetische Scheidung 1142*. — Magnet. Aufbereitung 1142*.
Methner (Th.), siehe: Kellner (O.).
de Meulemeester (E.), Gewinnung des Protoplasmas d. Hefe 492*.
Meunior (L.), siehe: Vignon (L.).
Meunier (L.) u. Rigot (A.), Cuprosalz d. Diazoamidobenzols 659.
Meusser, siehe: Ruff (O.).
Meyer (F. C.), siehe: Behrend (R.).
Meyer (G. F.), Unterss. über das sogen. „Grauwerden" d. Schlackwurst 512.
Meyer (H.), Tetrabromphenolphtaleïn 1291.
Meyer (J.) u. Rohmer (M.), Einw. von Formaldehyd auf o Nitranilin 589.
Meyer (K.), Korrespondierende Zustände d. Stoffe 498.
Meyer (L.), Outlines of theoretical Chemistry [695].
Meyer (M.), Darst. v. Phosphormetallen 444*.
Meyer (S.), Magnetisierungszahlen anorg. Verbb. 5. — Best. des spez. Gew. von Yttrium, Zirkonium und Erbium 93. — Molekulare Suszeptibilität d. Salze seltener Erden 592.
Meyer (Th.), Theorie des Schwefelsäurebildungsprozesses 1172.
Meyer (V.), siehe: Treadwell (F. P.).
Meyerhoffer (W.), Reinigung v. natürl. Carnallit 1144*.
Meyerhoffer (W.) u. Saunders (A. P.), Reziproke Salzpaare 325.
Michael (A.), Gesetze u. deren Anw. in d. organ. Chemie 247.
Michael (A.) und Leighton (V. L.), Allylen 248. — Addition bei den ungesättigten KW-stoffen 248.
Michaelis (A.) u. Pitsch (M.), Die niederen Oxyde d. Phosphors 164.
Michaelis (A.) u. Schindler (P.), Einw. v. Thionylchlorid auf Dimethylanilin u. Diäthylanilin 462.
Michaelis (G.), Thermophile Bakterien 562.
Micko (K.), Die bei Plasmon- u. Fleischnahrung ausgeschiedenen Kote 917.
Micko (K.), Müller (P.), Poda (H.) und Prausnitz (W.), Verh. animalischer Nahrungsmittel im menschlichen Organismus 676.
Mietzschke (W.), Best. des Iridiums in Edelmetalllegierungen 572.
Mildner (H.) u. Pieschel (O.), Elektrode für Stromsammler 932*.
Miller (A. K.) u. Potts (J. P.), Analyse einiger Zuckersirupe 435.
Miller (Ch. E.), Gelatine zur Fabrikation künstlicher Seide 1312.
Miller (E. H.) u. Mathews (J. A.), Kobalticyanide 754.
Miller (J. W.), Verschliefsen des Stichloches v. Öfen 528*.
Millosevich (F.), Mineralien u. Pseudomorphosen aus d. Bergwerk v. Malfidano 872.

Minguin (J.), Spaltung des racemischen Benzylidencamphers 663.

Minozzi (A.), Synthesen neuer Glutar- u. Trimethylenderivv. 968.

Minunni (G.), Einw. von Hydroxylamin auf d. Dehydroacetsäure 389. — Oxim d. Dibenzalacetons 335. — Dipiperonaldiphenylhydrotetrazon 337. — Esterifikation bei Ggw. v. Pyriden 339.

Minunni (G.) u. Angelico, Oxydation d. Piperonalphenylhydrazons 337.

Minunni (G.) und Carta-Satta (C.), Substitution d. Aldehydgruppe durch d. Benzoylradikal in d. Derivv. des Hydrazins 334. — Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf d. Ketone 336. 661. — Oxydation d. Phenylhydrazons d. Salicylaldehyds 338. — Neue Aldazine und ihr Verh. gg. Benzoylchlorid 340.

Minunni (G.) und Ortoleva (G.), Oxydation des Phenylhydrazons des Zimmtsäurealdehyds 338. — Einw. von Chlor auf Strychnin 726.

Miolati (A.), Platintetrachlorid 400. — Rhodanatokobaltiake 948.

Mitchell (A. S.), Citronenextrakt u. seine Ersatzmittel 354.

Mitscherlich (A.), Best. d. Benetzungswärme d. Ackerbodens 830.

Mixter (W. G.), Explosionsprodd. d. Acetylens 504.

Möbius (W.), Strangpressen 637*.

Möhlau (R.) u. Strohbach (E.), J. Abel's Dibenzolazo-β-dinaphtolmethan u. Dinitroso-β-dinaphtolmethan 863.

Moehlau (R.) u. Schaposchnikoff (W.), Einw. v. Tetramethyldiamidobenzhydrol auf Rosindulin u. Isorosindulin 1166.

Möller & Pfeifer, Zellentrommel für Trockenapp. 1117*.

Mörner (K. A. H.), Cystin 46.

Mörner (K. Th.), Eigenschaften d. Glutins 45.

Moessinger (W.), Darst. v. farblosem Eiweifs 492*.

Mohr (E. C. J.), Gleichgewichtsstudien über d. System W., Salmiak, Eisenchlorid 388.

Mohr (E.), Überführung v. Lutidindicarbonsäureester in Diamidolutidin 1161.

Moir (J.), siehe: Japp (F. R.).

Moissan (H.), Einw. von Acetylen auf Metallammoniumverbb. 10. — Lithiummonomethylammonium 13. — Calciumphosphid 92. — Bildungswärme des Kalkes 92. — Einw. v. Fluorwasserstoff u. Fluor auf Glas 89. 945. 1155. — Eigenschaften des Calciums 92. — Lithiumammonium u. Calciumammonium 92. — Farbe d. Calciumcarbids 92. — Zus. d. Fluorwasserstoffsäure dem Volum nach 711. 945. 1155. — Manganperfluorid 754. — Bildg. v. Ozon bei d. Zers. v. W. durch Fluor 1153. — Darst. v. Fluor durch Elektrolyse in einem App. aus Kupfer 1155.

Moisssan (H.) u. Lebeau (P.), Schwefelperfluorid SF_6 1009. — Spez. Gew. u. Analyse d. Schwefelperfluorids 1010.

Moissan (H.) u. Venturi, Manganfluorür 1200.

Molenda (O.), Neue Best. d. W. in Sirupen u. ähnlichen Prodd. 71.

Molet (A.), Acetylenerzeuger mit Rüttelvorrichtung 1148*.

Molinari (E.), Umwandlung v. Pyrocinchonsäureanhydrid in d. fumaroide Form d. Pyrocinchonsäure 1295.

Monnier (A.), siehe: Duparc (L.).

de Montais (M. L. J. R. L.), Acetylenentwickler 638*.

Montanari (C.), Schnelle Best. d. Reinheitsgrades in Kupfersulfaten d. Handels 66.

Moore (G. T.), Algen als Ursache d. Verunreinigung v. Trinkw. 510.

Moore (R. W.), Analyse v. Lupulin 150. — Freie Fettsäure in Olivenöl 1040.

v. Moraczewski (W.), Stoffwechselvers. bei schweren Anämien 677.

Morck (D.), Hygroskopische Substanzen v. Wasseraufnahme zu schützen 525*.

Moreau, siehe: Cazeneuve (P.).

Morel (A.), Phenylchloracetat 116. — Rkk. d. Phenylchloracetats u. d. Phenylglykolats 117.

Morello (A.), Energie einiger Säuren, gelöst in Gemischen organ. Solvenzien u. W. 940.

Moreschini (R.), Erscheinung beim Abkühlen überschmolzener Substanzen 1194.

Morgan (J. L. R.), 3 Zusätze zu d. Kohlrausch-Ostwald'schen Methode zur Best. d. Leitfähigkeit 577. — Ein neuer Unterbrecher für d. Kohlrausch-Ostwald'sche Leitfähigkeitsbest. 577. — Elektrolytische Abscheidung v. Messing 747. — Siehe: Lenher (V.).

Morgan (W. C.), Raumisomerie d. Toluchinonoximäther 120. — Siehe: Bridge (J. L.).

Morgenthaler, siehe: Bischoff (C. A.).

Morini (U.), Best. d. Trockensubstanz u. d. Fettes in d. Milch u. in d. Butter 6?.

Morishima (K.), Vork. d. Milchsäure im tierischen Organismus 45.

Morley (E. W.), Atomgew. d. Sauerstoffs 751.

Morpurgo (G.) u. Götzl (A.), Unters. d. Baumwollsamenöls auf eine Fälschung mit Maisöl 694.

Morse (H. N.) u. Byers (H. G.), Ursache d. Sauerstoffentwickelung bei d. Absorption oxydierbarer Gase durch Übermangansäure 1200.

Morton (D. A.), siehe: Orndorff (W. R.).

oschner (J.), Hydrinden u. ein neues Oxyhydrinden 861.
oser (R.), Entfärben v. Glas 1144.
osso (U.), Temperatur d. Körpers beim Fasten u. Schnelligkeit d. Assimilation d. Kohlehydrate 775. — Absorption und Assimilation d. Albuminoide u. d. Fette 870.
ouraour (H.), Einw. d. Magnesiums auf Salzlsgg. 395.
ourelo (J. R.), Einw. d. Mangans auf d. Phosphoreszenz d. Strontiumsulfids 245.
oureu (Ch.) u. Delange (R.), Acetylphenylacetylen u. Benzoylphenylacetylen 1290.
ourlet (A.), Constantes physiques utilisées pour la détermination des Poids moléculaires [269].
rha (J.), Kelyphit 310.
ügge (O.), Künstl. Korund 218. — Pseudomorphosen v. Cölestin nach Fasergips 219. — Regelmäfsige Verwachsungen v. Arsen u. Arsenblüte 310.
iller (E.), Best. v. Reaktionsspannungen mit d. Kapillarelektrometer 1258.
iller (F.), Reduktionsvermögen der Bakterien 509.
iller (F. C. G.), App. zum Schöpfen v. Wasserproben aus beliebiger Tiefe 1172.
iller (J. A.), Neutralisationswärme d. Carbonylferrocyanwasserstoffsäure 174.
iller (J.), siehe: Bamberger (E.).
iller (J.) u. Masuyama (M.), Ein diastatisches Ferment im Hühnerei 1136.
iller (P.), Reduktion d. Cholesterins zu Koprosterin im menschlichen Darmkanal 30. — Der organ. Phosphor d. Frauenmilch- u. d. Kuhmilchfäces 916.
ller (P. Th.), siehe: Haller (A.).
ller (P.), siehe: Micko (K.).
ller (W.), Änderung d. Umwandlungspunktes v. Ammoniumnitrat bei 32° durch Kaliumnitrat 324.
ller-Thurgau (H.), Einfl. d. schwefligen Säure auf d. Gärung 52. — Einfl. d. Stickstoffs auf d. Wurzelwachstum 990.
gdan (M.), Bleiakkumulator 147.
ñez del Castille (J.), Ensayo de la significacion de las leyes de Dulong y Petit. Mendeleeff, y Zenger [522].
nk (J.), Schicksale der Seifen im Tierkörper 676.
spratt (M.), Best. v. Propion- u. Buttersäure in Essigsäure 1039.
selius (L.), Acetylierung primärer u. sekundärer Amine 1071.
thmann (W.) u. Böhm (R.), Neues Trennungsverf. d. Gadoliniterden 397.
hmann (W.) u. Stützel (L.), Darst. Schwefel-, Chlor- u. Bromverbb. d. Erdmetalle 94.

sf (E.) siehe: Ullmann (F.).
e (R.), siehe: Friebel (E.).

Nagel (I.), Ranzidität d. Fette 713.
Naphtali (M.), siehe: Spiegel (L.).
Napias, Einw. d. Milzbrandbacillus auf d. Kohlehydrate 1299.
Nasini (R.), Optische Prüfung einiger Quarzplatten zur Kontrolle d. Saccharimeter 793.
Nasini (R.) u. Anderlini (F.), Analyse d. Wasser v. Salsomaggiore 1289.
Nasini (R.), Anderlini (F.) u. Salvadori (R.), Linien im ultraroten Teil d. Argonspektrums 844.
Nasini (R.) u. Salvadori (R.), Analysen d. brennbaren Gase v. Salsomaggiore 1078.
Natterer (K.), Bronzen aus Ephesus 1262.
Nauhardt (P.), Anstrich auf Aluminium 700*.
Nedwig (O.) & Co., Darst. imprägnierter matter Flächen an Glastafeln 446*.
Nef (J. U.), Alkylierung d. Ketone 855.
Nemser (M. H.), Verh. d. Nukleïne bei d. Entkräftung 915.
Nernst (W.) und Dolezalek (F.), Gaspolarisation im Bleiakkumulator 1257.
Nessler (J.), Welche Wiesen sind aufser mit Thomasmehl oder Superphosphat auch mit Kalisalzen zu düngen? 359.
Neuberg (C.), Reinigung d. Osazone 105. — Löslichkeitsverhältnisse v. Osazonen 966. — Siehe: Mayer (P.). — Siehe: Wohl (A.).
Neuendorf (H.), Aufschliefsung sulfidischer Erze 1148*.
Neukrantz (T.), Kalklöschvorrichtung 1145*.
Neumann (A.), Best. d. Phosphorsäure bei Stoffwechselverss. 571.
Neumann (M.), siehe: Junghahn (A.).
Neumann (O.), Desinfektionskraft von „Creolin Pearson“, „Izal“, „Jeyes Fluid“ 1211.
Neumann (R. O.), Stickstoffausscheidung beim Menschen 558.
Neville (F. H.), siehe: Heycock (C. T.).
New Era Carbonator Comp., Darst. gashaltiger Fll. 881*.
Newth (G. S.), Chemical Lecture Experiments [378]. — Teilweise mischbare wss. anorg. Lsgg. 1062. — Verflüssigung eines Gases durch Selbstabkühlung 1068.
Nicloux (M.), Best. d. Alkohols im Blute d. Mutter, d. Fötus u. d. Milch 1085.
Nicolai (H.), Darst. v. Calciumcarbid 933*.
Nissenson (H.), Analyse v. Weifsmetall 64.
Nobbe (F.) und Hiltner (L.), Wirkg. d. Leguminosenknöllchen in d. Wasserkultur 363.
Nörr (W.), siehe: Scholl (R.).
Norden (K.), Best. d. wahren Oberflächen v. Akkumulatorplatten 631.
Nordenskjöld (A. E.), Mineralien, die seltene Elemente enthalten 1307.
Norris (J. F.) und Fay (H.), Reduktion

v. Selendioxyd durch Natriumthiosulfat 710.
Norris (J. F.), Fay (H.) u. Edgerly (D. W.), Darst. v. reinem Tellur 711.
Noyes (W. A.), Hillebrand (W. F.) u. Dudley (C. B.), Bericht d. Kommission für Kohlenanalyse 371.
Noyes (W. A.), Synthese des 2,3,3-Trimethylcyklopentanon 422. — Camphersäure 724.

O'Brien (Ch.) u. Shearer (J.), Färbung v. Jutefaser 1148*.
Ochs (K.), Poröse Körper aus plastischem Material 1145*.
Oechsner de Coninck, Allotropie des Benzophenons 340. — Isomerie in der aromatischen Reihe 1218. — Beständigkeit v. Saccharoselsgg. 1270.
Öhler (K.), Darst. von Oxydationsprodd. sulfurierter Azofarbstoffe 888*. — Darst. v. Baumwollfarbstoffen 1212*.
Österheld (M.), Darst. v. Verpackungskörpern 839*.
Oesterle (O. A.), Aloëemodin u. Frangulaemodin 423.
v. Oettingen (H.), Zers. d. Natriumthiosulfats 941.
Oettinger (G.), siehe: Istrati (C.).
Offenbacher (E.), Darst. v. gemusterten Metallwalzen 934*.
Offer (Th. R.) u. Fränkel (S.), Verh. d. salzsauren Chitosamins im Tierkörper 211.
Ogawa (M.), siehe: Divers (E.).
Oker-Blom (M.), Tierische Säfte u. Gewebe in physikalisch-chem. Beziehung 481. 824.
Ollendorff (G.), siehe: Ruff (O.).
Olschewsky (W.), Künstlicher Sandstein 1145*.
Omeliansky (V.), Nitrifikation d. organ. Stickstoffs 918. — Kultivierung d. Nitrifikationsbakterien aus d. Boden 918. — Fermentation der Cellulose 918. — Siehe: Winogradsky (S.).
O'Neil (D. W.), siehe: Bachert (M.).
Opitz (P.), siehe: Stelzer (W.).
Opitz (P.) u. Jahrsetz (H. L.), Trocknen u. Konservieren v. Fleischwaren 696*.
Oppel (R.), Pressen v. Stärketafeln 1150*.
Ordonneau (Ch.), Malate u. Tartromalate 827.
Orlow (E. J.), Technische Analyse [74].
v. Orlowsky (J.), Imprägnieren v. Calciumcarbid 838*.
Orndorff (W. R.) und Morton (D. A.), Anethol u. seine Isomeren 903.
Orndorff (W. R.) u. Richmond (F. A.), Phenylsenföl als Reagens zur Entdeckung alkoholischer Hydroxylgruppen 289.
Ortoleva (G.), Jodoso- u. Jododerivv. 722. — Einw. v. Jod auf die Malonsäure in Pyridinlösung 1013. — Siehe: Minunni (G.).
Orton (K. J. P.), siehe: Chattaway (F. D.).
Orton (K. J. P.) u. Blackman (W. L.), Best. d. Hypojodite u. Jodate) 1309.
Osann (B.), Retortenofen 838*.
Osborne (W. A.), Invertin 53.
Oslan (L.), siehe: Goldschmidt (H.).
Osswald (G.), siehe: Hantzsch (A.).
O'Sullivan (J.), Ggw. von Invertase in Pflanzen d. Gramineen 773. 1229.
Oswald (A.), Chemie u. Physiologie der Schilddrüse 825.
Ottermann (G.), siehe: Pilous (E.). — Siehe: Loos (V.).
Otto (C.) & Co., Koksöfen 447*.
Otto (E.) & Co., Koksofen 1004*.
Otto (M.), Erzeugung elektrischer Entladungen 527*.
Ouvrard (L.), Metallborate 454. — Die Borate d. Magnesiareihe 582.
Overbeck (O. G. Ch. L. J.), Darst. eines Nährextraktes aus Hefe 1008*.
Overlach, Neue Arzneimittel 872.

Paal (C.), Glutinpeptonbrom- und -jodhydrat 674.
Paessler, Gerbmaterialienanalyse 1001.
Pagel, siehe: Schlagdenhauffen.
Pagel (C.), Neue Methode zur Darst. v. Chromdoppelsulfaten 1012.
Pagnoul (A.), Der normale Phosphorsäuregehalt d. Ackererde 685.
Pallavicini (A.), Sammlerelektrode 527*.
Palmer (J. F.), siehe: Work (B. G.).
Palmquist (H.), Reaktivierung v. Chlor bei d. Edelmetalllaugerei 792*.
Palomaa (A.), Darst. des Äthyldichloramins 103.
Pampe (F.), Einrichtung an Membranregulatoren für Destillations- u. Rektifikationsapp. 882*.
Panaotovic (J.), Chem. Hilfsbuch [1003]. — Siehe: Seelhorst (C.).
Papastavros (S. C.), s.: Einhorn (A.).
Paris (G.), Centerbe 1045.
Parmentier (F.) u. Hurion (A.), Die v. d. Quellen des Mont-Dore ausgesandten Gase 1239.
Partheil (A.) u. Gronover (A.), Einw. v. Triäthylphosphin auf o-Xylylenbromid 660. — Morphin 1103.
Partheil (A.) u. Mannheim (E.), Quecksilberantimonid u. Stiboniumverbb. 1091.
Partheil (A.) und Van Haaren (A.), Phosphorquecksilber und Phosphoniumverbb. 586. — Einfl. d. Wassergehaltes auf d. Drehungsvermögen alkoholischer Campherlsgg. 1210.
Partington (E.), Papierholländer 1004*.
Pafsburg (E.), Vakuumtrockenapp. 1117*.
Passerini (N.), Wrkg. v. schwefelsauren

u. essigsaurem Kupfer bei Bekämpfung v. Peronospora 432.
Passon (M.), Kalkbest. nach der Citralmethode 64.
Patein (G.) und Dufau (E.), Best. des Zuckers im Harn d. Diabetiker 69. 229.
Patentverwertungsgesellschaft, Schnellgerbapp. 493*.
Pattinson (J. u. H. S.), Best. d. Mangans als Sulfid 1244.
Paul (E.), Galvanisierung kleiner Gegenstände 933*.
Pauli (W.), Die physikalischen Zustandsänderungen d. Eiweifskörper 205.
Pauly (H.) und Boehm (C.), Einw. von Aminen auf Dibromtriacetonamin 977.
Pauly (H.) u. Lieck (H.), Mesityloxyd 660.
Pawlewski (B.), Dichte, Brechungsvermögen u. Gehalt d. Lsgg. v. Natriumwolframat 1201.
Pawling (A.) u. Harnischfeger (H.), Trockenapp. 76*. — Heiz- u. Rührvorrichtung für Trockentröge 790*.
Peachey (S. J.), siehe: Pope (W. J.).
Pease (H. C.), Das elektrochem. Äquivalent d. Kohlenstoffs 747.
Péchard (E.), Verbb. d. Metalljodide mit Schwefelsäureanhydrid 1198.
v. Pechmann (H.), Verh. d. Aminophenole gg. Acetessigester 342. — Einw. v. Diazomethan auf Pikrylacetat 761. — Spaltung d. Benzenylmethylimidchlorids 768.
v. Pechmann (H.) u. Ansel (O.), Vinylidenoxanilid 768. — Oxäthylidenoxanilid 1276.
v. Pechmann (H.) u. Bauer (W.), Das benachbarte Dihydrotetrazin 820.
v. Pechmann (H.) und Schaal (M.), p-Dimethylamido-β-methylcumarin u. einige Homologe 342.
v. Pechmann (H.) und Schwarz (O.), p-Amido-β-methylcumarin 344. — Einw. v. m-Aminophenol auf Acetessigester 345.
Peckham (S. F.), Was ist Parianit? 922.
Pélabon (H.), Chem. Gleichgew. in einem System v. vier gasförmigen Stoffen 710. — Einw. v. Wasserstoff auf Selenquecksilber und die umgekehrte Rk. 949. — Einw. v. Wasserstoff auf Schwefelantimon 1010.
Pelikan (A.), Der Augit aus d. krystallinischen Kalksteine v. Mährisch Altstadt-Goldenstein 310.
Pellegrin (M.), Zur Fittig'schen Rk. 175.
Pellini (G.), siehe: Salvadori (R.).
Penfield (S. L.), Graftonit 483.
Penfield (S. L.) u. Ford (W. E.), Kieselige Calcite v. d. Bad Lands 1308.
Penfield (S. L.) u. Warren (C. H.), Neue Mineralien v. Zinkgruben zu Franklin 569.
Peniakoff (D.), Darst. v. Ätzalkalien 1143*.
Pergami (M. P.), Einw. der durch d. Magen zugeführten alkalischen Substanzen auf d. Alkaleszenz d. Blutes 49.
Peritz, siehe: Spiegel.
Perkin (A. G.), Luteolin 300. — Apiin u. Apigenin 669. 1027. — Die gelben Farbstoffe verschiedener Tanninarten 669. 1027.
Perkin jr. (W. A.), siehe: Gilbody (A. W.).
Perkin jr. (W. H.), Refraktions- u. magnetisches Rotationsvermögen einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe 278. 797. — Siehe: Bottomley (J. F.). — Siehe: Bowtell (N. E.). — Siehe: Gilbody (A. W.). — Siehe: Lees (F. H.).
Perkin jr. (W. H.) u. Kipping (F. S.), Organic Chemistry [574].
Perkin jr. (W. H.) u. Yates (J.), Hämatoxylin 1293.
Perman (E. P.) u. Atkinson (G. A. S.), Dampfdichte d. Broms bei hohen Temperaturen 581. 1155.
Perot (A.), siehe: Fabry (Ch.).
Perrier (G.), Chrysanthemumöl 858. — Die Rolle d. Aluminiumchlorids bei d. Friedel-Crafts'schen Rk. 950. — Anthraphenone 976.
Pesci (L.), Merkuriammoniumverbb. 846. — Organoquecksilberverbb. d. Benzoësäure 1097.
Pestel (E.), Acetylenentwickler 1006*.
Petermann (A.), Schädlichkeit d. perchlorathaltigen Natronsalpeters 686.
Peters, Wrkg. d. Dormiols 1301.
Peters (F.), Elektrometallurgie u. Galvanotechnik [1142].
Peters (H.), siehe: Kellner (O.). — Siehe: Kipping (F. S.).
Petersen (C.), Kippbarer Acetylenentwickler 1147*.
Petersen (H.), Anreicherung geschwefelter Erze 80*. — Vorbehandlung sulfidischer Erze 528*.
Petersen (J.), Elektrolyse d. Alkalisalze d. organ. Säuren 1057. 1191.
Petrenko-Kritschenko (P.), Hydroxylaminderivv. v. Tetrahydropyronverbb. 607. 868.
Petrenko-Kritschenko (P.) u. Jeltschaninow (J.), Synthese v. Tetrahydropyronverbb. 608.
Petrenko-Kritschenko (P.) u. Kasanezky (P.), Ketoxime 974.
Petroleumglühlicht- u. Beleuchtungsgesellschaft, Lampendochte 1004*.
Pettendorfer (A.), siehe: Bleibinhaus (J.).
v. Pettenkofer (M.) u. Quaglio (J.), Die regelmäfsigen Abstände d. Äquivalentzahlen d. sogenannten Radikale [836].

Pettersson (A.), Konservieren v. Fisch u. Fleisch mit Salzen 1252.
Pfeifer, siehe: Möller.
Pfeiffer (H.), siehe: Einhorn (A.).
Pfeiffer (O.), Natronwäscher f. Salmiakgeistfabrikation 631.
Pfister (Th.), Einfassung für Zellenschmelz- u. Mosaikarbeiten 837*.
Pfleiderer, siehe: Werner.
Pflüger (E.), Entstehung v. Fett aus Eiweifs 50. — Kraftwert d. Fleisches u. d. Eiweifsstoffe 915.
Pfuhl (A.), Wasserreinigung 563.
Pharmazeutisches Institut L. W. Gans, Darst. v. Blattedelmetallen 575*. — Elektrische Glühkörper 1151*.
Philippart (G.), Anordnung v. Sekundärbatterien 78*.
Philips (A.), siehe: Ernst (O.).
Piat (A.), siehe: Dame (P.).
Piccinini (A.), Optische Eigenschaften d. Granaten- u. Tropankerne 140. 820.
Picquet, Livres et procédés de Teinture [1142].
Pieper (C.), Malztrommel 882*.
Pierallini (G.), Kommen d. menschlichen Pankreas u. d. Harn zuckerzerstörende Eigenschaften zu? 828.
Pieschel (O.), siehe: Mildner (H.).
Pilhashy (B. M.), Vergleichung einiger Rkk. auf Formaldehyd 924.
Pilous (E.) u. Ottermann (G.) & Co., Gas aus Müll 638*.
Pinner (A.), Pyridincarbonsäuren 1225.
Pinner (A.) u. Lewin (J.), α-α'-Methylpyridincarbonsäure 1226.
Pinnow (J.), Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in wss. Lsg. 591.
Pirsson (L. V.), Ägiringranit von Miask 872.
Pitsch (M.), siehe: Michaelis (A.).
Plancher (G.), Einw. von Alkyljodiden auf d. Indole 867.
Plancher (G.) u. Bonavia (A.), Darst. d. β-β-N-Trimethyläthylidenindolin 867.
Plancher (G.) und Testoni (G.), Umwandlungen v. Tetrahydrocarbazol 1027.
Plath (G.) und Hiller (M.), Reaktionstürme 525*.
Platner (G.), Mechanik d. Atome 899.
Plot (J.), Best. d. durch Pflanzen aufnehmbaren Phosphorsäuren in Böden und Düngemitteln 996.
Plotnikow (W.), s.: Konowalow (M.).
Poda (H.), siehe: Micko (K.).
Poda (H.) u. Prausnitz (W.), Plasmon, ein neues Eiweifspräparat 677.
Poetzsch (O.), Widerstandsfähigmachen bituminöser Massen 936*.
Pokrowski (A.), β-Methyläthyläthylenmilchsäure 1069.
Pollacci (E.), Explosion eines Acetylengasometers 954.
Pollacci (G.), Ggw. v. Formaldehyd in d. Pflanzen 821. — Assimilation durch d. Chlorophyll 822.
Pollack (Ch.), Elektrolytischer Stromrichtungswähler 931*.
Pollak (J.), siehe: Weidel (H.).
Polte (B.), siehe: Lesch (R.).
Pommrich (O.), Einführen d. Papierbahn 839*.
Ponsot (A.), Kryoskopie d. Rhamninose u. d. Rhamninotrionsäure 749.
Ponsot (A.), Chem. Rkk. in einer Lsg. 899. — Begrenzte chem. Rkk. in homogenen Systemen 941.
Pope (F.), Vork. von titan- u. vanadinhaltigen Magnetiten 56.
Pope (Th. H.), siehe: Baker (J. L.).
Pope (W. J.), Spaltung d. racemischen Campheroxims 198.
Pope (W. J.), siehe: Kipping (F. S.).
Pope (W. J.) u. Harvey (A. W.), Homogenität von d-l-α-Phenäthylamin-d-camphersulfonat 198. — Die bei der Bildg. v. Benzyliden-, Benzoyl- u. Acetylderivaten d. d-ac-Tetrahydro-β-naphtylamins auftretende Racemisierung 862.
Pope (W. J.) u. Peachey (S. J.), Neue asymmetrische, optisch-aktive, synthetische Stickstoffverbb. 26. — Dextro- u. Lävobenzylphenylallylmethylammoniumjodide u. -bromide 179. — Spaltung d. Tetrahydrochinaldins 202. — Unterscheidung zwischen nichtracemischen u. racemischen Fll. 204. — Raumkonfiguration d. Derivate d. vierwertigen Schwefels 587. — Asymmetrische, optisch-aktive Zinnverbb. 654.
Pope (W. J.) u. Rich (E. M.), Spaltung d. Tetrahydro-p-toluchinaldins 203.
v. d. Poppenburg's Elemente u. Akkumulatoren, Wilde & Co., Galvanisches Element 526*. — Masseträger für Sammlerelektroden 932*. — Sammlerelektrode 1151*.
Poquillon (F.), Schnelle Best. d. Thons in d. Ackererde 689.
Porkmont (E.), Verdampfer 75*.
Porter, siehe: Behrend (R.).
Post (J.), Tränken von Papier 1148*.
Pottevin (H. J.), siehe: Dame (P.).
Potts (J. P.), siehe: Miller (A. K.).
Pouchet (G.), Leçons de Pharmacodynamie et de Matière médicale [695].
Pouget, Alkaliselenioantimonite 1198.
Pouget (J.), Sulfo- u. Selenantimonite 90.
Pouret (Ch.), Bromieren mit Aluminiumbromid 1201.
Powell (N. S.), siehe: Richards (J. W.).
Pozzi-Escot (E.), Analyse chimique qualitative [269]. — Neue mikrochem. Rkk. d. Kupfers 399. — Mikrochem. Analyse 61. 224. — Analyse microchimique et spectroscopique [695].

?ozzi-Escot (E.) u. Couquet (H. C.), Neue mikrochem. Rk. des Palladiums 1092. — Mikrochem. Unterss. über Yttrium, Erbium u. Didym 1199.
'rause (H.), siehe: Weinland (R. F.).
'rausnitz (W.), siehe: Micko (K.). — Siehe: Poda (H.).
'recht (J.), Theorie d. photographischen Prozesse 529. — Sensitometrie photographischer Platten 895.
'ressé (P.), Knochenkohle 492*.
'reston (H. L.), Meteorit von Illinois Gulch 874. — Zwei neue amerikanische Meteoriten 1079.
'reuss (H.), siehe: Freund (M.).
'reuss (L.) u. Binz (A.), Darst. v. Anthranilsäure aus Orthonitrotoluol 1098.
'rianischnikow (D. N.), Rückbildg. d. Eiweifsstoffe aus deren Zerfallsprodd. 352.
'ribram (R.), Austrium 846.
'rignitz (E.), Albrecht (A.) u. Kunsberger (Th.), Fischräucherapp. 1008*.
rinz (O.), Darst. eines Apparates zur Bekämpfung v. Pilzkrankheiten d. Anbaugewächse 930*.
rior (E.) u. Wiegmann (D.), Darst. u. Eigenschaften d. Diastaseachroodextrins III. 1270.
rior (G. T.), Niobate u. Titanate der seltenen Erden 622.
rior (G. T.) u. Spencer (L. J.), Identität v. Binnit u. Tennantit 485.
roescher (F.), Füllbarkeit u. Farbbasen durch Ammoniumpersulfat 1035.
rocter (H. R.) u. Griffith (R. W.), Absorption v. basischen Chromsalzen durch Haut 1048.
rocter (H. R.) u. Hamer (E. F.), Absorption v. Chromsäure durch Haut 1049.
rocter (H. R.) u. Turnbull (A.), Gebrauch v. Kupfersulfat beim Kjeldahl-Prozefs 875.
roskauer, siehe: Schmidtmann.
rost (E.), Exercises de Chimie analytique appliquée [378].
rud'homme (M.), Ammoniumhydrosulfite 91. — Darst. v. Säurefarbstoffen 493*. — Methylierung 534.
runier (L.), Brechweinsteine 717.
runier u. Jouve, Darst. v. Monocalciumphosphat 92.
schorr (R.), Synthese v. Pseudothebaol 471.
schorr (R.) u. Sumuleanu (C.), o-Nitrovanillin 121.
schorr (R.) u. Wolfes (O.), Umlagerungen v. o-Amino- u. o-Nitrozimmtsäurenitrilen 123.
schorr (R.), Wolfes (O.) u. Buckow (W.), Synthese v. 1- u. 3-Methoxyphenanthren 469.
zczolka (L.), Verengerung d. Birnenmündung 1143*.
Pugh (L. H. F.), Gebläseluft v. Hochöfen 528*.
Pugliaris-Fiorentino (A.), Nozioni elementari e compendiose di Chimica agraria [522].
de Pury (H.), Verschliefsen v. Sterilisiergefäfsen 882*.

Quaglio (J.), siehe: v. Pettenkofer (M.).

Raab (O.), Wrkg. fluoreszierender Stoffe auf Infusorien 1135.
Raalte, siehe: Van Raalte.
Rabaut (Ch.), Verseifung d. Benzonitrils 257.
Rabe (H.), Gas- u. Flüssigkeitsmessungen 795.
Rabow (S.) u. Galli-Valerio (B.), Ichthoform 1210.
Ragland (C. D.), Doppelhaloide d. Kadmiums mit d. Methylaminen u. Tetramethylammonium 281.
Raikow (P. N.), Doppelverbb. v. aromatischen Aldehyden u. aromatischen Estern mit Orthophosphorsäure 1220.
Raikow (P. N.) u. Schtarbanow (P.), Prüfung v. Antipyrin auf Antifebrin, Phenacetin u. Exalgin 999.
Raikow (P. N.) u. Tscherweniwanow (N.), Identifizierung d. Baumwollsamenöls 228.
Ramel, siehe: Bonnet.
Ramsay (W.) u. Zilliacus (A.), Monazit v. Impilaks 309.
Ransom (J. H.), Molekulare Umlagerung von o-Aminophenyläthylcarbonat in o-Oxyphenylurethan 413. 506. 543. — Neues Nephelinsyenitvorkommnis in New-Jersey 228.
Ranson (Ch.) u. Gouthière (H.), Wiedergewinnung der zur Anreicherung carbonathaltiger Phosphate benutzten schwefligen Säure 155*.
Rauch (H.), Pichapp. 882*.
Rây (P. C.), Rk. zwischen Merkuronitrit u. Äthyljodid 278. — Merkurojodid 278.
Rayleigh, Durchgang v. Argon durch dünne Häute v. Kautschuk 712. — Zähigkeit d. Argons 752. — Dichte d. Wasserstoffs nach Trocknung mit fl. Luft 1198.
Raynaud (E.), Vorbereitung thonerdehaltiger Mineralien für die Aufschliefsung 935*.
Read (H. M.), siehe: Dunstan (W. R.).
Redlich (K. A.), Anleitung zur Lötrohranalyse [1050].
Regel (O.), Entwickelung luftfreien Acetylens 1148*.
Regelsberger (F.), Regeneration von Chromsäure 95.
Regoldt (H.), Nations de Chimie applicables aux usages de la vie [378].

Réguis (J. M. F.), La Matière médicale populaire au 19. siècle [269].
Reichard (C.), Best d. Mangansäure in Ggw. v. Mangansalzen 66.
Reichardt (C. J.), Farbstoff aus Birkenrinde 704*.
Reicher (L. Th.), s.: Jorissen (W. P.).
Reimer, siehe: Haarmann.
Reincke (F. C.) & Co., Kunststeine 637*.
Reinders (W.), Bildg. u. Umwandlung d. Mischkrystalle v. Quecksilberbromid u. Quecksilberjodid 896.
Reinganum (M.), Theorie u. Aufstellung d. Zustandsgleichung [1050].
Reinle (O.), siehe: Baumgarten (H.).
Reinmann (R.), Ursachen d. Ranzigwerdens d. Butter 827. 983. 984.
Reinsch (A.), Jahresber. d. chem. Untersuchungsamtes d. Stadt Altona 808.
Reising (Ch,) & Sne., Kunststeine 1145*.
Remsen (J.), siehe: Fraps (G. S.)
v. Renauld (J.), der Bergbau u. d. Hüttenindustrie v. Oberschlesien [1050].
Répin (Ch.), Behandlung v. Kautschuk, Guttapercha etc. 640*.
Reverdin (F.), Neuere Farbstoffe 1047. 1311.
Reverdin (F.) u. Crépieux (P.), 1,4-Chlornaphtylamin 815. 1291.
Reverdin (F.) u. Eckhard (F.), Chloranisidine u. m-Chloranisol 293.
Reychler (A.), Das thermochem. Gesetz d. gröfsten Arbeit 162.
Rheinische Gummi- u. Celluloidfabrik, Celluloidfolien 640*.
Rhind (F.), Acetylenentwickler 1005*.
Rhodin (J. G. A.), Kohlenanalyse für d. Glasfabrikation 631.
Riban (J.). Neuer Gasometer 890.
Rich (E. M.), siehe: Pope (W. J.).
Richards (J. W.) u. Powell (N. S.), Ersatzmittel für Salzsäure 924.
Richards (Th. W.), Methode d. Aichung v. Gewichten 889. — Best. v. Schwefelsäure bei Ggw. v. Eisen 1243.
Richards (Th. W.) u. Baxter (G. P.), Revision d. Atomgew. v. Eisen 947.
Richards (Th. W.), Collins (E.) und Heimrod (G. W.), Das elektrochem. Äquivalent d. Kupfers u. Silbers 642.
Richardson (C.), Texaspetroleum 873. — Petroleum v. d. Olindafeld 873.
Richardson (G. M.) u. Adams (M.), Doppelhaloide d. Zinns mit organ. Basen 282.
Richarz (F.), Theorie d. Gesetzes v. Dulong u. Petit 1195.
Richmond (F. A.), siehe: Orndorff (W. R.).
Richmond (H. D.), Dairy Chemistry [695].
Richter (M. M.), Lexikon d. Kohlenstoffverbb. [886].
Richter (W.), siehe: Auwers (K.).
Rideal (S.), siehe: Rosenblum (S.).
Ridenour (W. E.), Lösliches Ferripyrophosphat 834.
Rieder, siehe: Zuber.
Riegel (M.) u. Rose (J. A.), Darst. wasserlöslicher Caseïnverbb. 1085*.
Riemer (A.), Best. d. Schwefels im Roh- u. Flufseisen 61.
Rieth (H.), Bildg. v. Knallgas in Dampfkesseln 631.
Rigault (Ch. A.), Entrinden v. Textilpflanzen 839*.
Rigot (A.). siehe: Meunier (L.).
Riiber (S. H. R.), siehe: Grünhut (L.).
Rimini (E.), Isocampher 857. — Farbenrk. v. Äthylaldehyd 959. — Neue Unterss. in d. Camphergruppe 1025.
Rindell (A.), Unterss. über d. Löslichkeit einiger Kalkphosphate [269].
Rippel (J.), Grundzüge der Chemie u. Mineralogie [74].
Ripper (M.), Chemie d. Weines u. d. Weinanalyse 436.
Ris (C.), Schwefelhaltige Verbb. aus p-Aminophenol u. Oxyazobenzol 852.
Rivals (P.), siehe: Delepine (M.).
Rivière (L.), Reinigung v. Zuckersäften durch Carbide d. Erdkalimetalle 237*.
Rivoir (W.), Kühlapp. für Seife 158*.
Rix (W. P.), Bleifritten u. bleifreie Glasuren 1043.
Roberts (J.), siehe: Anderson (W. C.).
de la Roche (Ch.), Reinigung von Ölen mittels Calciumcarbid 158*.
Rocques (X.), Le Cidre [695]. — Best. d. schwefligen Säure im Wein 928.
Roeder (G.), siehe: Harries (C.).
Röhmann (F.), Verdauung d. Kohlehydrate bei Aplysien 50.
Römer (A.) u. Hölken (E.), Garnspannvorrichtung 698*.
Rogers (A. F.), Cupogoslarit 485.
Rohland (P.), Rkk. in W. u. Aceton 1060.
Rohloff (K.), Ölfarbenanstriche 699*.
Rohmer (M.), siehe: Meyer (J.).
Rolly u. Saam, Einfl. d. Ichthalbins auf d. Stoffwechsel 1297.
Romijn (G.), Best. v. salpetriger Säure 659.
Ronthal, siehe: Bischoff (C. A.).
Roozeboom (H. W. B.), Erstarrungspunkte d. Mischkrystalle zweier Stoffe 7. — Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen 8. — Erstarrung fl. Gemische v. tautomeren Substanzen 388.
Roscoe (H.) u. Harden (A.), Inorganic chemistry for advanced Students [269].
Rose (J. A.), siehe: Riegel (M.).
Rose (T. K.), Silberunters. 490. 835.
Roselius (L.), Schnellrösten 1118*.
Rosemann (R.), Angebliche eiweifssparende Wrkg. d. Alkohols 826.
Rosenblum (S.), Rideal (S.) u. Yarnold (Ch. J.), Oxydieren v. Ölen 1256*.

›senfeld (G.), Kohlehydrate 657.
›senheim (A.) u. Cohn (R.), Metalldoppelrhodanide 1124.
›senheim (A.) u. Itzig (H.), Komplexe Salze d. Weinsäure u. Äpfelsäure 170. 302. — Komplexe Palladiumsalze 504.
›senheim (A.) u. Schilling (J.), Salze d. Thoriums 947.
›senstein (W.), Beziehungen zwischen d. chem. Konst. u. physiol. Wrkg. der alkylierten Derivv. d. Alkaloide 917.
›senstiehl (A.), Vermehrung d. Hefen ohne Gärung 507.
›sin (H.), Best. d. redzierenden Kraft d. Harns 48. — Eosinmethylenblau 351.
›sin (H.) u. Jellinek (S.), Färbekraft u. Eisengehalt d. menschlichen Blutes 774.
›sitzky, Kleiderdesinfektion mittels Formel 308.
›ss (J. H.), Acetylenentwickler 1148*.
›sset (G.), Tropfmethode d. Best. v. Molekulargeww. 1059.
th, Pepsinabsonderung 618.
th (A.) u. Voigt (G.), Schutz vor Motten 1118*.
ther (A.), siehe: Zeidler (G.).
thmund (V.), Elektromotorische Kraft u. chem. Gleichgew. 273.
ttach (J.) u. Hansel (J.), Umdrucken mittels gehärteter Gelatineflächen 888*.
tten (M. M.), Reinigung v. W. 930*.
ussel (E.) u. Lefebvre (D.), Entkletten . Wolle 1149*.
wbotham (W.), Depolarisationsfl. 931*.
deck (E.), Urinskala 928.
din (E.), siehe: Kreis (H.).
ckert (W.), Chlorsilbergelatineemulsion 051*.
ckforth (R.), Gewinnung d. Zellsaftes . Hefe 882*.
ttimann (E.), siehe: Kehrmann (F.).
ff (O.), d-Erythrose 329. — Erkennung . Reindarst. v. Zuckern 1038.
ff (O.) u. Meusser, Trioxybuttersäure 30.
ff (O.) u. Ollendorff (G.), Reindarst. Trennung v. Zuckern 19.
ffin (A.), Veränderungen d. Konstanten Butterfettes unter d. Einfl. d. Fütteung 69. — Best. d. Leimsubstanz 233.
ıeman (S.) u. Stapleton (H. E.), etrazolin 180. — Bildg. heterocyklischer erbb. 547. 816.
amler (W. R.), siehe: Davis (J. H.).
apf (Th.) u. Schumm (O.), Stoffechsel eines Vegetariers 306. — Eine rch Fütterung mit Ammoniumsulfat zeugte chem. Veränderung d. Blutes 32.
g (F.), siehe: Binz (A.).
e (H.), Handbuch der chem. Technogie [1050]. — Cinoolsäure 1181.
e (H.) u. Labhardt (H.), Neue Synthese v. Phenyloxytriazolen 548. — Unsymmetrische Phenylhydrazinderivv. 550.
Rupp (E.), Volum. Gehaltsbest. d. Jodeisensirups 875. — Jodometrische Best. v. Wasserstoffsuperoxyd, Alkalipercarbonaten u. Persulfaten 875.
Rupp (G.), Unters. v. Nahrungsmitteln, Genufsmitteln u. Gebrauchsgegenständen [737].
Ruppel (W. G.), siehe: Behring (E.).
Ruschhaupt (W.), Acetonglykosurie 1036.
Russell (E. J.), Einfl. d. „status nascendi" auf d. Vereinigung v. trockenem Kohlenoxyd u. Sauerstoff 650. 1010. — Best. gasförmiger Schwefelverbb. 689. 1037.
Russel (E. J.) u. Smith (N.), Vereinigung v. Schwefeldioxyd mit Sauerstoff 649. 1009.
Rutherford (E.), Eine v. Thoriumverbb. ausgesandte radioaktive Substanz 388. — Die durch d. Einw. v. Thoriumverbb. in anderen Stoffen hervorgerufene Radioaktivität 706.
Ryan (H.), Glucoside 201.
Rydberg (J. R.), Härte d. einfachen Körper 1197.
Ryland (G.), Fll. Gemische v. konstantem Siedepunkt 9.
Rzukowski, siehe: Bischoff (C. A.).

Saam, siehe: Rolly.
Sabatier (P.) u. Senderens (J. B.), Einw. v. Kupfer auf Acetylen 504.
Sachs (F.), Kondensationen v. aromatischen Nitrosoverbb. mit Methylenderivv. 967.
Sack (A.), Medizinische Seife 1208.
Sackett Wall Board Company, Anfeuchten od. Löschen v. Cement 1145*.
Sächsische Akkumulatorenwerke, Aktiengesellschaft, Polklemme für elektrische Batterien 527*.
Sächsische Glaswerke A.-G. vorm. Grützner u. Winter, Asbestglas 637*.
Salazar y Quintana (F.), Tratado de Analisis quimica [1050].
Saligny (A. O.), Petrole Rumäniens 60.
Salomon (W.), Krystallformen d. Methyläthers d. Dibrom-p-oxymesitylalkohols u. d. p-p Dimethylbenzoïns 713.
Salvadori (R.), siehe: Nasini (R.).
Salvadori (R.) u. Pellini (G.), Kolorimetrische Best. d. Kieselsäure im W. 834.
Salzbergwerk Neu-Stafsfurt, Gewinnung v. Brom 445*. — Aufschliefsung d. Ackererde 636*.
Salzenberg (E.), Gasglühlicht 1005*.
Salzer (Th.), Krystallwassertheorie 748. — Schmelzpunktregelmäfsigkeiten 749.
Salzer (Th.) u. Tschunkur, Krystallwassertheorie 748.

Sand (J.), siehe: Hofmann (K. A.).
Sand (J.) u. Hofmann (K. A.), Einw. v. Propylen u. Butylen auf Merkurisalze 1266. — Einw. v. Allylalkohol auf Merkurisalze 1266.
Sandelin (S. S.), Furbernsteinsäure 656. — Furfurylbernsteinsäure 657. — Furoylessigsäure u. Furmethylketon 657.
Sanford (G. R.), siehe: Kinnicut (L. P.).
Sani (G.), Keimung d. Olive 773.
Sargent (C. L.), siehe: Wheeler (H. J.).
Sargent (G. W.), Kupferkaliumdoppelchlorid zur Lsg. v. Stahl od. Eisen bei d. Best. d. Kohlenstoffes 1139. — Best. d. Nickels im Nickelstahl 1245.
Safsmann (W.), Acetylenentwickler 1147*.
Satie, siehe: Jeancard.
Sattmann (A.), Frischen v. Roheisen 528*.
Sauer (F.), Darst. therapeutischer Präparate 76*.
Saunders (A. P.), siehe: Meyerhoffer (W.).
Saurel (P.), Theoreme v. Robin u. Moutier 242.
Savigny, siehe: Bonnet.
Saylor (C. F.) u. Wiley (H. W.), Progress of the Beet Sugar Industry in the United States in 1898 [1142].
Scarlata (G.), Mechanische Analyse d. Erden 571.
Schaal (M.), siehe: v. Pechmann (H.).
Schach (Ph.), Emulgieren v. Fett 1007*.
Schäfer (A.), Steinerner Winderhitzer 1143*.
Schaer (E.), Natur d. Klunge'schen Aloërkk. 630. — Hygienische Bedeutung d. Nitrite im Trinkwasser 1231.
Schall (C.), Dampfdichte d. Schwefels 650.
Schall (M.), siehe: Traube (W.).
Schaller (R.), Schwefeln v. Fässern 160*.
Schaposchnikow (W. G.), Kondensation v. Tetramethyldiamidobenzhydrol mit d. ersten Isorosindulin 981.
Schaposchnikoff (W.), siehe: Moehlau (R.).
Scharizer (R.), Konst. u. Genese d. natürl. Eisensulfate 919.
Scharlach (O.), Acetylenentwickler 447*.
Scattenfroh (A.) u. Grafsberger (R.), Buttersäuregärung 777.
Schaum (K.), Theorie d. photographischen Prozesses 530. — Erwiderung an E. Cohen 532.
Scheffer (J. C. Th.), Einfl. d. Alkohols auf d. Muskelarbeit 870.
Scheid (B.), Darst. v. Silicium 1120*.
Schenck (R.), Erwiderung an Roozeboom 897.
Scherbatscheff (D.), Dauer d. Ausscheidung d. Arsens in gerichtlich-chem. Beziehung 1040.
Scherpe (R.), Chem. Veränderung d. Roggens u. Weizens beim Schimmeln 986.
v. Scherzer (C.), siehe: Friedländer (P.).
Scheurlen, Anw. d. selenigen Säure u. tellurigen Säure in d. Bakteriologie 560.
Schiefner (Th. E.) u. Getzner, Mutter & Co., Mercerisieren v. Strähngarn 1052*.
Schiefs (E.), siehe: Fichter (F.).
Schiff (H.), Methylenasparagine 172. — Polyaspartsäuren 717. 847.
Schiff (H.) u. Betti (M.), Substituierte Polyasparagine 718.
Schiff (H.) u. Marzichi (G.), Polyaspartamide 717.
Schiff (R.), Konfiguration d. 6 möglichen Benzalbisacetylacetone 1099.
Schilling (J.), siehe: Rosenheim (A.).
v. Schilling (R.), siehe: Vorländer (D.).
Schimansky (S.), Ursache d. Farbenveränderung d. Kongorots durch Säuren 423.
Schimmel & Co., Ätherische Öle 906.
Schindelmeiser (J.), Nachweis d. Nikotins 67.
Schindler (P.), siehe: Michaelis (A.).
Schirmeisen (K.), Ausgestaltung d. periodischen Systems 1193.
Schirp (H.) u. Hoffmann (F.), Imprägnieren etc. v. Textilstoffen 699*.
Schlagdenhauffen u. Pagel, Selenhaltige Schwefelsäure 944.
Schleich (P.), Brennofen d. keramischen Industrie 156*.
Schleicher (F.), siehe: Auwers (K.).
Schloesing fils (Th.), Ausnutzung des im Bodenw. gelösten Kalis durch d. Pflanzen 686.
Schlösser (P.), siehe: Willgerodt (C.).
Schlossberg (J.), Racemkörper 1069.
Schlossmann (A.), siehe: v. Walther (R.).
Schmalhausen (H.), Zers. v. Alkalichlorid 78*. — Carbidzuführungsvorrichtung 638*.
Schmalz-Raffinerie-Aktiengesellschaft vorm. E. Reye, Entfärbung v. Schmalz 881*.
Schmehlik (R.), Rieselkühler 383*.
Schmid (F.), siehe: Strakosch (M.).
Schmidheiny (J.), Thonzerkleinerungsvorrichtung 936*.
Schmidinger (F.), Nachw. d. Chloralalkoholats 630.
Schmidt (C.), Technische Gasanalyse 925. — Verarbeitung v. Wollfett 1007*. — Siehe: Haber (F.).
Schmidt (E.), Einw. v. Jod auf Piperidin, Tetrahydrochinolin u. Tetrahydroisochinolin 137. — Alkaloide d. Lupinensamen 138. — Quantitative Best. d. Alkaloidgehaltes d. Blätter v. Datura Stramonium, Hyoscyamus niger u. Atropa Belladonna 376. — Kompendium d. praktischen Photographie [378]. — Alkaloide d. Samen v. Anagyris foedita 1162.

Schmidt (E.) u. Callsen (J.), Alkaloide d. Samen v. Lupinus angustifolius u. v. Lupinus perennis 188.
Schmidt (F.) u. Haensch, Polarisationsbeobachtungsröhre 75*.
Schmidt (H.), Brennofen für Kalk, Cement u. dgl. 837*.
Schmidt (J.), Einw. v. Stickstofftrioxyd auf α-Naphtochinon 666. — Halogenalkylate u. quarternäre Ammoniumbasen [695]. [696]. — Erforschung der Konst. u. Verss. zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide [787]. — Elektrolytische Oxydation v. Ketoximen 959.
Schmidt (O.), Kunstbutter 1008*.
Schmidt (R.), Unters. v. Veilchenpräparaten auf Jonon 691.
Schmidt (R.) u. v. Baeyer (A.), Trennung d. Ketone v. andersartigen Beimengungen 692.
Schmidt (Th.), siehe: v. Kostanecki (St.).
Schmidtmann, Proskauer, Elsner, Wollny, Baier u. Thiesing, Verss. auf d. Versuchskläranlage d. Pumpstation Charlottenburg 1167.
Schmitz (L.), siehe: Lance (D.).
Schneevogel (M.), Säure u. gasdichte Anschlufsvorrichtungen d. Leitungsdrähte bei Primär- u. Sekundärelementen 526*.
Schneidemühl (G.), Die animalischen Nahrungsmittel [836].
Schneider (J.), Behandlung v. Garnsträhnen mit Fll. 698*.
Schneider (P.), Essiggeist aus Holzsägemehl 744*.
Schneider (R.), Wismutoxydul u. Wismutsulfür 245.
Schneider u. Becker, Zinkoxyd-, Stärke-, Resorcinpaste 356.
Schneider & Helmecke, Kohlensäureerteilungsapp. für Saturationspfannen 60*.
Schneidewind (W.), Gehalt d. ober- u. unterirdischen Teile d. Zuckerrübe an Mineralstoffen u. Stickstoff 989.
Schoen (M.), siehe: Kehrmann (F.).
Schoenbein, siehe: Faraday.
Schöndorff (M.), Samenrösttrommel 1117*.
Scholl (H.), Veränderungen v. Jodsilber in Licht 439.
Scholl (R.), Konst. u. synthetische Verw. d. Knallquecksilbers 104.
Scholl (R.) u. Kacer (F.), Beziehungen d. Knallsäure zur Isocyansäure 405.
Scholl (R.) u. Nörr (W.), Einw. v. Chlorcyanoxyd auf Benzol 849. — Einw. v. Bromcyan u. Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe u. Phenoläther 1094.
Scholtze (K.), siehe: Ladenburg (A.).
Scholz (J.), Reliefartig wirkende Druckbilder 1151*.
Schoof (F.), Verdampfapp. 1117*.
Schoorl (N.), Best. v. Zucker im Harn 818. — Nachw. der am meisten vorkommenden organ. Säuren 736. 1039. — Nachw. v. Natrium neben Kalium 1140.
Schorlemmer (R.), Nachw. v. Gallenfarbstoff in d. Fäces 1309.
Schott (A.), Anw. d. Formaldehyds zur Verhinderung d. Zers. v. Zuckerlsgg. 1249.
Schou (H. H.), Kältemaschine 526*.
Schreiber (C.), Phosphate 1234.
Schreiber (H.), siehe: Behrend (R.).
Schreinemakers (F. A. H.), Gleichgeww. im System: W., Phenol u. Anilin 9. — Gleichgeww. im System: W., Phenol und d-Weinsäure oder Traubensäure 942. — Gleichgeww. im System: W., Phenol u. Aceton 942.
Schroeder van der Kolk (J. L. C.), Tabellen zur mikroskopischen Best. d. Mineralien 60.
Schroeder (K.) u. Lippert (Ph.), Schabenvertilgungsmittel 1119*.
Schrott-Fichtl (H.), Konservieren von Milchproben zum Zweck d. Unters. 926.
Schtarbanow (P.), s. Raikow (P. N.).
Schüler (F.), Acetylenentwickler 1147*.
Schülke (J.), Acetylenentwickler 1147*.
Schümann, siehe: Hantzsch (A.).
Schümann (M.), Diazotierungsprozefs d. salpetrigen Säure 709.
Schüpphaus (R. C.), Verh. d. Zinkoxydes bei hohen Temperaturen 97. — Sensibilisierung von Papier 634. — Darst. perforierter Stränge a. plastischen Explosivstoffen 888*.
Schütz (F. A.), Feueranzünder 1147*.
Schütz (J.), Best. u. Trennung d. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure 519.
Schuftan (G.), Melassefuttermittel mit Maiskeimen, resp. Malzkeimen 1235.
Schuhmacher u. Jung (W. L.), Best. d. Quecksilbers im Harn 516.
Schukow (J.), Einfl. d. Temperatur auf d. Löslichkeit d. Zuckers in Lsgg. von Nichtzucker 1044.
Schulte (H.), Papiermaschine 1004*.
Schulte im Hofe (R.), Halbtöne auf zu ätzenden Druckplatten 1051*.
de Schulten (A.), Darst. v. Jodkalium- u. Jodammoniumkarnalliten 753. — Darst. krystallisierter Wismutsalze 755. — Darst. v. Kadmiumvanadiniten 755.
Schultz (G.), Leuchtgas- u. Koksgewinnung 158*. — Die Chemie d. Steinkohlenteers [574].
Schultze (J.), Moorbäder 929*.
Schulz (F. N.), Oxydation v. krystallisiertem Eiereiweifs mit Wasserstoffsuperoxyd 303. — Kommt in d. Sepia-Schulpe Cellulose vor? 729.
Schulze (B.), Maiskeimmelasse als Futter für Milchvieh 1236.
Schulze (C.), siehe: Klar (M.).

Schulze (E.), Vork. v. Histidin u. Lysin in Keimpflanzen 45. — Eiweifszerfall u. Eiweifsbildung in der Pflanze 1031.
Schulze (E.) u. Winterstein (E.), Konst. des Arginins 20. — Nachw. v. Histidin u. Lysin 44.
Schulze (H.), Zurückführung d. Zuckers d. Abläufe 1051*. — Regeneration von Baryt u. Strontian 1152*.
Schumann (H.), Einwirkungsprodd. von Schwefeldioxyd auf Ammoniak 500.
Schumburg, siehe Flagge.
Schumm (O.), siehe: Rumpf (Th.).
Schuwaloff (B.), siehe: Budzinski (L.).
Schuyten (C.), Neuer Kupferchromammoniak-Typus 399. — Chemie d. Magens 825.
Schwab (M. J.), Unterss. über die Beschaffenheit d. Säuglingsmilch [522].
Schwackhöfer (F.), Registrieren d. Volums u. d. Saccharometergrade v. Bierwürze 74*.
Schwärtzlein, siehe: Fittig (R.).
Schwager (C.), Malztrommel 882*.
Schwager (J.), Sättigung v. Zuckersäften mit Kohlensäure 1051*.
Schwarz, siehe: Valentiner.
Schwarz (O.), siehe: v. Pechmann (H.).
Schwarz (R.), siehe: Traube (W.).
Schwarzenbach (J.), s.: Bodmer (R.).
Schwarzwald (R.), Plattieren v. Leder 1004*.
Schweinfurth (G.) u. Lewin (L.), Topographie u. Geochemie d. ägyptischen Natronthales 780.
Schweitzer (R.), Farbstoffe d. Zuckerkulören u. deren Nachweis 491.
Schwenger (A.), Acetylenentwickler 447*.
Scott (A.), Darst. reiner Bromwasserstoffsäuren 844. 1197. — Ein neues Sulfid d. Arsens 844. 1198.
Scott (Ch. H.), Linoleummosaik 1255*.
Sedan (F.) u. Fraissinet (H.), Erzeugung v. Formaldehyd 384*.
Seegen (J.), Vorstufen d. Zuckerbildung in der Leber 1135.
v. Seelhorst (C.), Wasserverbrauch der Haferpflanze bei verschiedenem Wassergehalt und bei verschiedener Düngung d. Bodens 364.
v. Seelhorst (C.) u. Panaotovic, Einfl. der Standweite auf d. Ausbildung u. d. chem. Zus. d. Pflanzen 364.
Segaller (D.), siehe: Lunge (G.).
Sehlbach (O.), Färbemaschine für Bänder 383*.
Seidel (H.), Reinigung eines Papierfabrikationsw. 442.
Seissl (J.) u. Grofs (E.), Kulturvers. mit Pferdebohne 831.
Seitz (E.), siehe: Bullnheimer (F.).
Selke (W.), Nachbildg. körperlicher Gebilde mit Hilfe d. Photographie 1051*.
Sell (W. J.) u. Dootson (F. W.), Chlorderivate d. Pyridins 135. 350. 552. 818.
Selwig u. Lange, Schwemmvorrichtung für Schiefswolle 1052*.
Semmler (F. W.), Tanaceton und seine Derivate 544. — Borneol u. Isoborneol 856.
Sempolowski (A.), Analyse einer Probe sibirischer Ackererde 831.
Senderens (J. B.), siehe: Sabatier (P.).
Senft, Mikroskopische Unters. eines Abw. 982.
Seno (K.), siehe: Katsuyma (K.).
Sernow (A.), Jodierungsverss. an Fettsäuren 960.
Sestini (Q.), Elementi di Analisi chimica qualitativa [696].
Seufert (O.), siehe: Baeyer (A.).
Severin (E.), 1,2,3,4-Dichlordimethylamidobenzoylbenzoësäure 814.
Seyboth (J. L.), Phosphorzinn u. Phosphorzink 575*.
Seyewetz (A.), Verbb. d. basischen Farbstoffe mit d. sauren Farbstoffen 911.
Seyewetz, siehe: Lumière fréres.
Shearer (J.), siehe: O'Brien (Ch.).
Shinert (J. G.), siehe: Calm (C. E.).
Shuman (F.), Darst. v. Drahtglas 446*.
Siebner (E. O.), s.: v. Hornbostel (E.).
Siegfried (M.), Extraktivstoffe d. Muskels 47.
Siemens & Halske, Elektrische Öfen 526*. — Galvanische Batterie 1151*.
Sièver (G. L.), Darst. v. keramischen Platten mit Drahtgewebeeinlage 156*.
Sievert (P. Th.), Glastafeln 637*. — Darst. v. Glastafeln mit Metallüberzug 936*. — Darstellung verzierter Glastafeln 936*.
Sieverts (A.), Elektrolytische Darst. v. Hypochloriten 393.
Sieverts, siehe: Foerster (F.).
Sieverts (W. H. A.), Glühkörper für Gasglühlicht 157*.
Sikorska (H.), Etude pharmacodynamique des principales préparations de Valériane [1003].
Silberrad (O.), siehe: Hantzsch (A.).
Sillevoldt, siehe Van Sillevoldt.
Simon (L. J.), Isobrenzschleimsäure 55.
Simon (S.), Natürl. Mineralw. 448*.
Simon (W.), Färben, Waschen, Bleichen etc. von Garnen 699*.
Simonis (H.) u. Wenzel (G.), Tribromcumarin 603.
Singer (F. E.), Verhinderung der festen Niederschläge auf d. Kohle bei galvanischen Elementen 77*.
Siw, siehe: Bischoff (C. A.).
Sjöqwist (O.), Kühlschrank 790*.
Sjollema (B.), Einfl. v. Chlor- u. anderen Verbb. auf die Zus. u. der Ertrag von Kartoffeln 360.

ìkoglund (J. V.), Kondensationsapparat für Salpetersäure 79*.
ìlis (J), Unters. von Pepsin 1300.
ìlobodski, siehe: Bischoff (C. A.).
ìlosson (E. E.), siehe: Stieglitz (J.).
ìmetham (A.) u. Dodd (F. R.), Eigenschaften d. Harze mit besonderer Rücksicht auf d. Analyse d. Seifen 878.
ìmiles (S.), Einw. v. Alkylenjodiden auf d. Merkurijodidsulfide d. aliphatischen Reihe 280. 504.
mith (A.), Laboratory Outline of general Chemistry [269].
mith (H.), Rafaëlit u. Paralaurionit 484. —Identität v. Rafaëlit u. Paralaurionit 568.
mith (H. M.), siehe: Auwers (K.).
mith (N.), siehe: Russell (E. J.).
mith (R. H.) u. Tollens (B.), Verbb. d. Fruktose mit d. Halloidsalzen d. Erdalkalimetalle 1206. — Polarisation und Reduktionskraft d. Sorbose 1207.
mith (S. W. J.), Natur d. elektrokapillaren Phänomene 841.
mith (T. F.), siehe: Colman (H. G.).
mith (W.), Funktionen d. o-Benzoylimidogruppe 422.
nith (W. A.), Reinigen v. Erdöl 1007*.
nithells (A.), Dawson (H. M.) und Wilson (H. A.), Elektrische Leitfähigkeit v. heifsen Salzdämpfen 641.
nits (A.), Manostat 1121.
nythe (J. S.), siehe: Hantzsch (A.).
ıape (H. L.), Isoamarin 202.
ıydor (H.), The Chemistry of Soils and Fertilizers [574].
ave (M.), Physiol. Funktion d. Enzyme m Leben d. Pflanzen 557.
cietà italiana pel carburo di calcio, acetilene ed altriggs, Streuvorrichtung für Calciumcarbid 158*.
ciété anonyme des matières colorantes et produits Chimiques de St. Denis, Umwandlung v. substituierten Amidobenzoylbenzoësäuren in Anthracenverbb. 1213*.
ciété anonyme des Mines d'Albi, Koksofen 447*.
ciété anonyme „Le Ferro-Nickel" Versilbern v. Eisen u. Eisenlegierungen 31*.
ciété anonyme l'oxyhydrique, Verbesserungen an Glocken für elektrolytische Apparate 791*.
iété Chimique des Usines du Rhône, Verschlufs für leicht flüchtige Il. 929*. — Darst. aromatischer Aldehyde 1113*. — Darst. v. Eosin 1176*.
iété d'Edition Artistique, Zinkplatte für Druckereizwecke 1151*.
iété J. Lacroix & Co., Gasbrenner 17*.
eau (W. H.), Zers. d. Chlorate 499. 91.
v. Soden (H.), Bestandteile d. westindischen Sandelholzöles 858.
Söldner, siehe: Camerer jr. (W.).
Sörensen-Nörlund (O.), Milchpasteurisierapparat 491*.
Sötét (S.), siehe: Kovács (J.).
Soltsien (P.), Prüfung d. Margarine und Butter auf Sesamöl 375.
Sommer (F.), m-Xylylamin u. m-Methylphenyläthylamin 1093.
Sommer (W.), Filterpressen 930*.
Sonneborn (E.), Elektrolytische Reduktion d. p-Nitroanilins 1015.
Sorel (E.), Distillation et rectification industrielles [269].
Soxhlet (E.), Van den Berghe (F.) u. Borremans (Gebr.), Darst. eines Acetylenwasserstoffgemisches 377.
Spangenberg (F. A.), Acetylenentwickler 447*.
Sparre (F.), Best. v. Ameisensäure bei Ggw. v. Essigsäure 1141.
Specht (L.) u. Lorenz (F.), Neue Gerbstoffbest. 788.
Spencer (L. J.), Plagionit, Heteromorphit u. Semseyit 569. — Leadhillit aus d. alten Bleischlacken v. d. Mendip-Hills 623. — Siehe: Prior (G. T.).
Spiecker (A.), Verf., Margarine v. Butter unterscheidbar zu machen 160*.
Spiegel (L.), Zus. v. Nierensteinen 616. — Bedeutung des Nitratnachweises im Trinkwasser 833.
Spiegel (L.) u. Naphtali (M.), Naftalan 856. 872.
Spiegel u. Peritz, Best. d. reduzierenden Kraft d. Harns 675.
Spilker (A.), siehe: Kraemer (G.).
Spitzer (E.), Zeichnungen für photomechanische Reproduktion 698*.
Sprankling (C. H. G.), s.: Bone (W. A.).
Spring (W.), Plastizität d. festen Körper 687. 873.
Springer, Arzneimittel der Phenetidingruppe 620.
Springer (E.), Darst. v. Phosphortrisulfid 712.
Springmann (H.), Filteranlagen 1118*.
Squibb (E. R.), Essigsäure zur Extraktion einigen Drogen 354.
Ssyrotschkin, siehe: Bischoff (C. A.).
Stadt, siehe: Van de Stadt.
Stahl (J. Ch.), Putz- u. Poliersteine 1003*.
Staněk (V.), Zus. eines Aussüfswassers aus Spodiumfiltern 149. — Ein automatischer App. zur Best. d. Pentosane 788. — Siehe: Andrlík (K.).
Stapleton (H. E.), Eine Ausdehnung d. Gesetzes von Dulong und Petit 710. — Siehe: Ruhemann (S.).
Stauber (E.), Trocknen v. Kohle 1118*.
Stavenhagen (A.), Wolfram 101. — Darst. v. Molybdän u. Uran 101.

Stearn (Ch. H.), Darst. v. Fäden, Bogen, Films u. dgl. aus Viscose 1149*.
de Stefani (P.), Isomere d. Hydro- und Hexahydromellithsäure 812.
Steffens (K.), Die isomeren Verbb. $C_6H_8N_4O_4$ aus Acetylmethylnitrolsäure 18.
Steiger (G.), siehe: Clarke (F. W.).
Steiger (J.), Darst. eines Magnesiacementes 446*.
v. Stejskal (C.) u. Erben (F.), Klinisch-chem. Studien 828.
Stelzer (W.) u. Opitz (P.), Reinigung v. Petroleum 696*.
Stenzel (M.), Reinigung von Schleuderablaufsirup 237*.
Stern (A.), Reinigen v. Acetylen 1006*.
Stern (A. L.), Beziehung zwischen d. Volum v. Zuckerlsgg. vor u. nach der Gärung 1045.
Sternberg (L.), Gewinnung v. Ammoniak 80*. — Siehe: Zuntz (N.)
Steudel (H.) u. Kossel (A.), Thymin 967.
Stevens (M. T.) & Sons, Trocknen v. Wolle 383*.
Stiasny (E.), siehe: Werner (A.).
Stich (C.), Bildg. gasförmiger Phosphorverbb. bei d. Fäulnis 1137.
Stiegelmann, siehe: Bamberger (E.).
Stiegelmann (A.), siehe: Bamberger (E.).
Stieglitz (J.) u. Mac Kee (R. H.), Sauerstoffäther d. Harnstoffe: Methylisoharnstoff 848.
Stieglitz (J.) u. Slosson (E. E.), Stickstoffhalogenverbb. 461.
Stift (A.), Bakteriose d. Zuckerrübe 234.
Stobbe (H.), Kondensation cyklischer Ketone mit Bernsteinsäureester 104.
Stock (A.), Konst. d. Auramins 546. — Best. d. Aluminiums 489. 690. — Volum. Best. d. Borsäure 734.
Stocký (A.), Vanillin in Weinessig 1170.
Stöffler (E.), Kalksandsteine [737].
Störmer (F.), Elektrolyse v. Alkalichloridlsgg. 931*.
Stoffel (M.), siehe: Kehrmann (F.).
Stocklasa (J.), Schädlicher Einfl. d. Chilesalpeters auf d. Vegetation d. Zuckerrübe 360. — Assimilieren d. Alinitbakterien d. Luftstickstoff 430. — Bedeutung d. Bakterien für d. Entwickelung d. Pflanzen 679.
Stolle (F.), Verminderung d. Inversionsgeschwindigkeit 439. — Unterss. über d. Löslichkeit einiger Calcium-, Eisen- u. Kupfersalze in Zuckerlsgg. 1044.
Stollé (R.), Hydrierung d. Succinylobernsteinsäureesters 588.
Stolz (F.), Die sogenannten Isopyrazolderivv. 547.
Storch (K.), Eiweifskörper d. Kuhmilch 142.
Strakosch (M.) u. Schmid (F.), Acetylenentwickler 447*. 448*. 638*. 1147*.
Stransky (S.) und Gurwitsch (A.), Ragosindestillationsverf. 1048.
Strasser (H.), siehe: Merz (V.).
Stratmann (G.), Kunststeine u. Mörtel aus Schlacken 446*.
Straufs (O.), siehe: Vorländer (D.).
Strebel (A.), Darst. v. Cyklocitral 1177*.
Strecker (H.), Stromsammler 527*.
Streubel (O.), Sterilisieren od. Pasteurisieren v. Fll. 160*.
Strömholm (D.), Sulfin- u. Thetinverbb. 955.
Strohbach (E.), siehe: Möhlau (R.).
Strohmer (F.), Zucker als Nährstoff 1232.
Strutt (R. J.), Entladung d. Elektrizität durch Argon u. Helium 747.
Struwe (H.), Bedeutung d. Florence'schen Rk. 517. — Eigenschaften d. Glycerins 1123.
Stryzowski (C.), Best. v. Baumwollsamenöl 373.
Stubbs (F.), siehe: Martino (F. W.).
Studte (H. H. K.), Elektrolytische Presse 445*.
Stützel (L.), siehe: Muthmann (W.).
Süvern (C.), Die künstl. Seide [1003].
Šulc (O.), Leitfähigkeit einiger natriumsubstituierter Nitroparaffine 892. — Hydrolyse d. Polysaccharide 942.
Sumner (J. J.), siehe: Hadfield.
Sumuleanu (C.), siehe: Pschorr (R.).
Sundvik (E. E.), Handbok i den allmänna Titreranalysen [523].
Surie (J. J.), Milchsaft v. d. Hura crepitans 1210.
Surmann (W.), siehe: Tiegler (R.).
Swerak, Kohl und Eisfeld, Trockendarre für Sand 1117*.
Swoboda (J), Mafsanalytische Best. der freien Fettsäuren 1039.
Syniewski (V.), Konst. d. Stärke 19.
Szarvasy (E. C.), Elektrolyse d. Stickstoffhydride u. d. Hydroxylamins 465. 1219. — Elektrolytische Darst. v. Indulinfarbstoffen 820.
de Szepcyński (S.), Acetylenentwickler 157*.
v. Sztankay (A.), Honthin 143.

Tacconi (E.), Wulfenit 779.
Täuber (E.), Prüfung schwefelhaltiger organ. Substanzen auf Stickstoff 66.
Tafel (J.), Desoxytheobromin 23. — Siehe Baillie (Th. B.). — Siehe: Fenner (G.).
Talanzew (S.), β-Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure 1069.
Tambor (J.), Indogenide d. Pyrazolreihe 977. — Siehe: v. Kostanecki (St.).
Tambor (J.) u. Ernst, 2'Äthoxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolon 978.
Tambor (J.) u. Liciński, 3',4'-Dioxy-

benzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-methyläther 978.
anatar (S.), Superoxyde 453.
e Tangry (R. M.), Altern alkoholischer Fll. 1150*.
anret (Ch. u. G.), Rhamninose 251. — Rhamninase u. Xanthorhamnin 251.
on Tappeiner (H.), Wrkg. fluoreszierender Stoffe auf Infusorien 618.
arassenko (W.), Krystallographische Unters. d. Trimesinsäureäthyläthers 901. — Frage d. chem. Bestandes d. Plagioklas 920.
ate (G.), Best. d. Siliciums in Ferrochrom u. d. Kieselsäure in Chromerzen 64.
aucher (K.), Handbuch d. Galvanoplastik [1050].
aufs (S.), siehe: Cohn (P.).
aylor (R. L.), Einw. v. Jod auf Alkalien 844.
eall (J. J. H.), Ein phosphathaltiger Trachyt v. Clipperton-Atoll 783.
eclu (N.), Best. d. Ozons 1139.
ermier (P.), Eruptivgesteine in d. Gegend v. Pelvoux 312. — Krystallographische Studien am Kadmium und am Zink 1262.
errisse (H.) u. Darier (G.), Akridinfarbstoffe mittels Formaldehyd 1054.
estoni (G.), siehe: Bignami (C.). — Siehe: Plancher (G.).
häter (K.), Quantitativer Nachw. des Santonins in d. Blütenköpfchen v. Artemisia maritima 233.
he Clayto Aniline Co. Lim., Darst. schwefelhaltiger substantiver Farbstoffe 700*. — Substantive braune Farbstoffe 701*. — Darst. echter Triphenylmethanfarbstoffe 1081*.
heel (W.), siehe: Witt (O. N.).
he Electrical Copper Comp. Lim., Elektrolyse v. Metalllsg. 384*.
e Electro-Metallurgical Company Lim., Gewinnung v. Chrom 444*.
he Fibrous Materials Syndicate Ltd., Verwertung d. Abfalls d. Kokoschalenbastes 640*.
e Godfrey Calciner Limited, Rösten v. Erzen u. dgl. 575*.
e Improved Electric Glow Lamp Co., Vorrichtung zum Versilbern oder Vergolden v. Glas, Porzellan u. anderen Gegenständen 156*.
e Vidal Fixed Aniline Dyes Lim. . Haas (L.), Triphenyl- u. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe 703*.
iel (A.), Best. d. Schwefels in Eisen, Eisenkies etc. 61. — Bemerkungen zu Taubel's Betrachtungen über Neutralisationswärme und elektrolytische Dissociation 796. — Siehe: Küster (F. W.).
iele (F. C.), Texaspetroleum 315.
iele (H.), Das Leuchten d. Auerglühkörper 450. — Veränderungen von Gewichtssätzen 1185.
Thiele (J.), Ketonrkk. bei d. Cyklopentadien 807. — Kondensationsprodd. des Indens u. Fluorens 976.
Thiele (J.) u. Eichwede (H.), Konst. d. Tribromphenolbroms 810.
Thiele (J.) u. Meisenheimer (J.), Addition v. Blausäure an Chinon 810.
Thies (B.), Färben, Bleichen etc. v. Textilwaren 840*.
Thiesing, siehe: Schmidtmann.
Thimm (B.), Darst. v. Desinfektionsmitteln zur Einführung in Körperhöhlen 930*.
Thinault (A. E.) u. Dreyfus (M.), Acetylenentwickler 1006*.
Thomann (J.), Verunreinigung d. Limmat 563.
Thomas (G. E.), App. für d. Analyse v. Leucht- u. Heizgas 369.
Thomas (J. C. A. S.), Fl. Kohlensäure d. Handels 1173.
Thomas (O.), Einw. von Stickoxyd auf Chromdichlorhydrin 96.
Thomas (V.), Einw. d. Quecksilbers auf Methylenjodid 454. — Guide pratique de Teinture moderne [737].
Thompson (S. P.), Micael Faraday's Leben u. Wirken [574].
Thompson (W. H.), Physiol. Wrkg. der Protamine u. ihrer Spaltungsprodd. 306.
Thompson, siehe: Campbell (E. D.).
Thoms (H.), Telfairiaöl 588. — Rauchprodd. d. Tabaks 826.
Thomson (W. G.), Linoleummosaik 1052*.
Thudichum (J. L. W.), Rkk. d. Phrenosins, d. Cerebrogalaktosids aus d. menschlichen Gehirn 262.
Thür (M.), Verzierungen auf Holz, Leder u. dgl. 1053*.
Thurston (S. H.), Überziehen von Eisen u. Stahl mit Kupfer 446*.
Tiemann (F.) und Kerschbaum (M.), Die beiden raumisomeren Formen des Citrals 1023.
Tiemann (F.) u. Tigges (H.), Methyl-2-hepten-4-on-6 u. Synthese einer aliphatischen Isogeraniumsäure 655.
Tigges (H.), siehe: Tiemann (F.).
Tigler (R.) u. Surmann (W.), Erhitzen, Trocknen u. Mischen v. Kohlen 446*.
Tilden (W. A.), Spez. Wärme v. Metallen 1059.
Timmis (J. A.), Nährstoffe aus Knochen u. Sehnen 697*.
Timpe (H.), Gesetzmäfsigkeit in d. Zus. d. Kuhmilch 229.
Tingle (J. B. u. A.), Kondensationsverbb. v. Aminen u. Campheroxalsäure 905.
Tirmann (H.), Elektrischer Minenzünder 494*.
Tischtschenko (W.), Aluminiumalkoholate 10. 585.

Tixier (A.), Einw. v. Calciumchlorid auf d. Silikate 1041.
Tollens (B.), Methylenglucose 330. — Siehe: Clowes (G. H. A.). — Siehe: Smith (R. H.). — Siehe: Tucker (G. M.). — Siehe: Widtsoe (J. A.).
Tollens (B.), Weber (K.) und Clowes (G. H.), Methylenderivv. d. Alkohole u. SS. d. Zuckergruppe 826.
Tolloczko (S.), Antimonchlorid in der Kryoskopie 390.
Tommasi (D.), Metallische Krystallisation durch elektrischen Transport gewisser Metalle in destilliertem W. 706.
Tommasina (Th.), Fluoreszenz d. Aluminiums u. Magnesiums 449. — Metallische Krystallisation durch elektrischen Transport gewisser Metalle in destilliertem Wasser 706. — Antwort an Tommasi 795.
Torelli (P.), Analytische Winke bezw. d. Verfälschungen d. süfsen Mandelöls 66.
Totte (A.), Darst. v. Kunstdünger 985*.
Touren (Ch.), Löslichkeit eines Gemisches v. Salzen mit einem gemeinsamen Ion 1060.
Tower (O. F.), Potentialdifferenzen mit Mangansuperoxydelektroden 892.
Transportabler Dampfentwickler, Verflüchtigen verdampfbarer Stoffe 1118*.
Trantom (W.), siehe: Kohn (Ch. A.).
Traube (M.), Gesammelte Abhandlungen [696].
Traube (W.), Synthese des Guanins u. Xanthins 1272.
Traube (W.) u. Eyme (A.), Additionsrkk. d. Carbodiimide 29.
Traube (W.) u. Lorenz (H.), Harnstoff- u. Thioharnstoffderivv. 26.
Traube (W.) u. Schall (M.), Harnstoff- u. Guanidinderivv. d. Diacetonamins 27.
Traube (W.) u. Schwarz (R.), Einw. v. Amidinen auf Mesityloxyd u. Phoron 28.
Traube (W.) und v. Wedelstädt (E.), Phenylcyanamid 1277.
Traun (F. A.), siehe: Auwers (K.).
Treadwell (F. P.) u. Meyer (V.), Tabellen zur qualitativen Analyse [696].
Trendel (F.), Hydraulisches Rückschlagventil für Gassammelglocken 447*.
Trevor (J. E.), Thermische Koeffizienten 242. — Thermische u. dynamische Koeffizienten 533.
Tribelhorn (A.), Darst. v. trogförmigen, gerippten Sammlerelektroden 79*.
Trillat (A.), Das asymmetrische Tetramethyldiamidodiphenyläthan 287. — Unters. einiger Derivv. d. Leukobase $C_{18}H_{24}N_2$ 287. — Einw. der salpetrigen S. auf d. Leukobase $C_{18}H_{24}N_2$ 252. 287. — Siehe: Adrian.
Troeger (J.), Einw. von Acetessigester, sowie substituierten Acetessigestern auf p-Amidobenzoësäure 257.
Troeger (J.) u. Ewers (E.), α-Dichlorpropionthioamid 258.
Troeger (J.) u. Linde (O.), Alkylthiosulfonsaure Salze v. organischen Basen 611.
Troili-Petersson (G.), Saure Milch u. Zähmilch 807.
Trouvé (G.), Acetylenentwickler 638*.
Trowbridge (P. F.), Einw. d. Methylenjodids auf Strychnin 139. — Verh. des Jodoforms u. Chloroforms gg. Strychnin 139.
Trubek (M.), Technische Analyse d. Lakritzen 630.
Truchon (R.), Nachw. von Saccharin in Nahrungsmitteln 691.
Truchot (P.), Best. d. Schwefels in Erzen, Abbränden u. a. 62.
Tschermak (G.), Mischungsgesetz der Turmaline 217.
Tscherniac (J.), Erwiderung in bezug auf Äthyldichloramin 283.
Tscherweniwanow (N.), siehe: Raikow (P. N.).
Tschirch (A.), Rhabarber u. seine wirksamen Bestandteile 214.
Tschirner (F.), siehe: Bamberger (E.).
Tschugaeff (L.), Darst. ungesättigter KW-stoffe 126.
Tschùgaeff (L.), Umwandlung v. Carvon in Limonen 857.
Tschunkur, siehe: Salzer (Th.).
Tsvett, Umkehrbare Verflüssigung 1193.
Tswett (M.), Chloroglobin 480.
Tucker (G. M.), Ein neuer Veraschungsapp. 832.
Tucker (G. M.) u. Tollens (B.), Gehalt d. Platanenblätter an Nährstoffen 821.
Turnbull (A.), siehe: Procter (H. R.).
Tutton (A. E.), Krystallographische Unters. d. Doppelselenate 1009.
Twitchell (E.), Benzolstearosulfosäure 593.

Uellenberg (E.), siehe: Fichter (F.).
Uhl (O.), Elektrosynthese v. Diketonen u. Ketonen 801.
Uhlfelder (E.), siehe: Vanino (L.).
Ulbrich (J. Th.), Scharfbrandkanalofen 446*.
Ulbricht (R.), Wrkg. der Kalkerde und Magnesia in gebrannten Kalken u. Mergeln 362.
Ullmann (F.), Darst. v. Farbstoffen der Naphtakridinreihe 1080*.
Ullmann (F.) u. Naef (E.), 2'-Methyl-1,2-naphtakridin 979. — 2'-Methyl-3-amino-1,2-naphtakridin 980.
Ullmann (G.), Prüfung d. Gerbmaterialien u. d. basischen Farbstoffe 70.
Ullmann (M.) u. Grimm (A.), Verh. d.

wasserlöslichen Phosphorsäure im Acker 330.
lrich (G.), Spiralkühlapp. 930*.
piani (C.) und Condelli (S.), Asymmetrie u. Vitalismus 1230. — Spaltung eines racemischen Körpers durch Pilze 1230.
rich (R.), Bedeutung d. Geflügelmistes als Düngemittel 430.
z (F.), Nachw. v. Salpetersäure im W. u. in d. Milch 875.
nber (F.), Glykolyse 776.
now (N.), Objektive Darst. der Eigenschaften d. polarisierten Lichtes 449.
garische Kalksteinindustrie Pohl & Co., Kunststeinfabrikation 637*.
gnad (A.), Zylindertrockenapparat 118*.
Unruh (M.), siehe: Erdmann (M.).
bain (G.), Trennung d. seltenen Erden 16.
sow, siehe: Zuntz (N.).

illant (V.), Einw. des Hydroxylamins u. d. Phenylhydrazins auf d. Dithiobenzoylaceton 340.
kuumtrockenapparat, Vakuumtrockenvorrichtung 931*.
lencien (Ch.), siehe: Kehrmann (F.).
lenta (E.), siehe: Eder (J. M.).
lentiner (F.). Organ. Fluorverbb. 145.
lentiner & Schwarz, Darst. von Fluoroform 525*. — Darst. luftfreien Fluoroforms 886*.
leur (A.), Best. d. Halogene in organ. Verbb. 317. 574. — Volum. Best. der Chinone d. Benzolreihe 491.
n Aubel (E.), Brechungsexponenten d. Metalle 161. — Änderung d. Wärmeleitfähigkeit beim Schmelzen 162.
n Bemelen (J. M.), Absorption von Stoffen aus Lsgg. 1194.
n Bemelen (J. M.), Hoitsema (C.) Klobbie, Eisenanhäufungen in und unter Mooren 216.
n Bemelen (J. M.) u. Klobbie (E. A.), Absorption v. Chlorwasserstoff u. Kaliumchlorid aus wss. Lsg. durch kolloidales Zinnoxyd 648.
n Breukeleveen (M.), Krystallisierte Verbb. d. Succinimids mit d. Phenolen 57.
n Breukeleveen (M.) u. ter Horst (L.), Verbb. v. Kohlenoxyd mit Eisen 752.
Bijlert (A.), Wrkg. v. sehr verd. Salpetersäure 276.
Dam (W.), Einw. v. Kaliumhypobromit auf die Amide der Oxybenzoësäuren 255.
denberghe (A.), Dissociation d. gel. Körper 391.
den Berghe (F.), s.: Soxhlet (E.).

Van den Berghe (J.), In Belgien beobachtete Fälschungen 565.
Van der Bellen (E.), Bildg. von Asbest auf mechanischem Wege 1076. — Asbest 1237.
Vanderplanken (J.), Fälschungen in Belgien 987.
Van der Want (G.), siehe: Geitel (A. C.).
Van de Stadt (E.), Löslichkeit d. organ. Säureanhydride in W. 323.
Vandevelde (A. J. J.), Umwandlung eines Säurechlorids in Anhydrid unter d. Einfl. v. Haloidsäuren 404. — Plasmolyse 481.
Van Deventer (Ch. M.), Best. v. Nitraten 265.
Van Eijk (C.), Bildg. u. Umwandlung d. Mischkrystalle v. Kaliumnitrat u. Thalliumnitrat 8. — Siehe: Cohen (E.).
Van Ekenstein (W. A.), siehe: de Bruyn (C. A. L.).
Van Ekenstein (W. A.) u. de Bruyn (C. A. L.), Benzalverbb. einiger Oxysäuren 328.
Van Haaren (A.), siehe: Partheil (A.).
Van Haarst (J.), siehe: Bruyning jr. (F. F.).
Van Heteren (W. J.), Notizen über NOCl u. seine Verbb. 89.
Vanino (L.) u. Hauser (O.), Neue Trennung v. Chlor u. Jod 317. — Einw. v. Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd 755.
Vanino (L.) u. Uhlfelder (E.), Organ. Peroxyde 1095.
Van Laar (J. J.), Die teilweise Association d. Flüssigkeitsmoleküle 243. — J. D. van der Waals [1050].
Van Leent (F. H.), Unterscheidung des Indigos v. anderen blauen Farbstoffen auf Gespinstfasern 1141.
Vannini (F.), siehe: Magnanini (G.).
Van Raalte (A.), Phenyl- u. p-Chlorphenylnitromethan 176.
Van Sillevoldt (H. E. Th.), Derrid u. Pachrhizid 208.
Van't Hoff (J. H.), Theorie d. Lsgg. [696]. — Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie [1050].
Van't Hoff (J. H.) u. Chiaraviglio (D.), Bildg. v. Glauberit bei 25° 59.
Van't Hoff (J. H.) u. Kassatkin (N.), Bildungsverhältnisse d. ozeanischen Salzablagerungen 368.
Vanzetti (L.), Zwei neue Thetinderivv. 800.
Varenkamp (H.), Kerzendocht 1006*.
Vater (H.), Bildg. d. marinen Anhydrits 1077.
Vaubel (W.), Chem. Affinität 391. — Kohlenstoffmolekül u. die vermeintliche negative Bildungswärme verschiedener Kohlenstoffverbindungen 395. — Meine

theoretischen Arbeiten und die Kritik 1193.
Vaugh Machine Comp., Bearbeitung v. Häuten od. Fellen 498*.
Veitch (F. P.), Best. d. Sticksoffs in nitrathaltigen Düngemitteln 370. — Direkte Best. d. wirksamen Phosphorsäure 371.
Velicy (A.), Wrkg. d. Hopfenbittersäure u. des im Bier vorhandenen Hopfenbitterstoffes 1045.
Venable (F. P.), Änderung v. Violett zu Grün in Lsgg. v. Chromsalzen 753.
Venator, siehe: Fritsch.
Venter (O.), Waschen, Bleichen, Beizen, Färben etc. 1053*.
Venturi, siehe: Moissan (H.).
Venturini (V.) u. Cotta (G. C.), Studium d. Pepsine d. Handels 618. 685.
Venturoli (G.), Eine Modifikation bei d. hydrotimetriscsen Methode 1241.
Verbièse, Analyse d. W. in Rücksicht auf dessen Enthärtung 874.
Verbiese (F.), Anw. d. Flufssäure bei d. Zuckerfabrikation 632.
Verein chemischer Fabriken, Darst. v. Schwefelsäureanhydrid 933*. — Entfernung v. Arsen aus Röstgasen 1119*. — Darst. v. Schwefelsäureanhyrid 1120*.
Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Darst. v. Dichininkohlensäureester 319*.
Verheiden (B.), Darst. d. Liquor ferri albuminati 620.
Verley (A.), Darst. v. Ozon 1120*.
Verschaffelt (J. E.), Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz 273.
Vesterberg (A.), Zus. einiger schwedischer Bodenarten 357.
Vetter (O.), Einfetten v. Metallgegenständen 448*.
Vèzes (M.), siehe: Joly (A.).
Vidal (H. R.), Diphenylaminderivv. 743*. — Darst. direkt färbender schwefelhaltiger Farbstoffe aus m-Amidooxyverbb. d. Benzolreihe 880*. — Darst. eines braunen, direkt färbenden schwefelhaltigen Farbstoffes 1055*. — Darst. eines substantiven schwarzen Farbstoffes 1183*.
Vieth (P.), Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren 233.
Vignon (L.) u. Meunier (L.), Best. der Kohlensäure in verschiedenen Gasen 690. 1140.
Vigouroux (E.), Molybdänsilicid 246.
Villard (P.), Reflexion u. Refraktion d. Kathodenstrahlen u. d. ablenkbaren Radiumstrahlen 1058. · Strahlung d. Radiums 1258.
Ville (J.) u. Astre (Ch.), Neue Verb. v. Quecksilberchlorid mit Antipyrin 914. — Halogenquecksilberderivv. d. Antipyrins 1295.
Villiers (A.) und Dumesnil (E.), Bestimmung des Ammoniaks u. des Stickstoffs 733. 1038.
Villiger (V.), siehe: Baeyer (A.).
Villon (A. M.), Les Corps gras [1050].
Villon (A. M.) u. Guichard (P.), Dictionnaire de Chimie industrielle [836].
Vincent (E.), Titrimetrische Best. d. Jodkaliums 62.
Viola (C.), Feldspatstudien 919.
Virchow (C.), Ausnützungs- und Stoffwechselverss. mit d. neuen Eiweifsnährpräparat „Plasmon" 828.
Vis (G. N.), Neues Vakuummeter 705.
Vitali (D.), Bildg. v. Alkohol bei d. Fäulnis v. Proteïnsubstanzen 141.
Vittenet (H.), Die symmetrischen Dinitrodixylyl- u. die Dinaphtylcarbamide 26. — Die aromatischen Carbimide 30.
Voege (A. L.), Elektrolytische Reduktion v. Kaliumchlorat 529.
Voelker (W. L.), Darst. v. Glühkörpern 1005*.
Voelts (W.), Futterwert d. Abdeckereiprodd. (Kadavermehl) 1236.
Vogel (E.), Taschenbuch d. praktischen Photographie [1050].
Vogel (G.), Drehbar in d. Zu- u. Ableitungsrohren d. Kühlmittels angeordnete Gärbottichkühlschlange 882*.
Voigt (G.), siehe: Roth (A.).
Volhard (J.), siehe: Kellner (O.).
Volpert (F.), Fabrikation v. Sprengstoffen 888*.
Volquartz (H.), Materialzufuhr für Rübenschnitzel- u. anderen Zerkleinerungsmaschinen 236*.
Vongerichten (E.), Die stickstofffreien Spaltungsprodd. d. Morphins 608.
Vorbach (E.), Heifswindschieber 934*.
Vorländer (D.), Hydrierte Derivv. d Diphenyl- u. Triphenylmethans 127.
Vorländer (D.) u. Kalkow (F.), Formaldehydverbb. d. Hydroresorcins 128.
Vorländer (D.) u. v. Schilling (R. Isomere Estersäuren d. Phenylglycin-o-carbonsäure 662. — Überchlorsäure 843.
Vorländer (D.) u. Strauss (O.), Verbb. d. Hydroresorcins mit aromatischen Aldehyden 129.
Vorländer (D.) u. Weissbrenner (H., Einw. v. Ammoniak u. Anilin auf Phenylglycin-o-carbonsänre 662. — Acetylierung d. Phenyglycin-o-carbonsäure 663.
Voswinkel (A.), Salicin u. seine Spaltung 771.
Votoček (E.), Rhodeose 803. — Zuckerbestandteile einiger Glucoside 816.
Vriens (J. G. C.), Unterss. über Adsorption 322.

Wachter (W.) u. Flemming (C.), Aufbringen v. Abziehbildern auf keramische Erzeugnisse 838*.

ıcker (L.), Ätiologie der Chlorent-
rickelung mittels Mangansuperoxyd 1009.
ıde (J. L.), Desinfektionsapp. 1119*.
ıgner (P.), Wollhutfärberei 489.
ıgnitz (R.), Desinfektion vorgeklärter
chmutzwässer 76*. — Darst. eines
ıagnesiumsuperoxydhaltigen Präparates
92*.
ıhl (F.), Gehalt d. Tabakrauches an
ohlenoxyd 263.
ıhlen (I. B.), Trocknen v. Thonwaren
56*.
ılbaum (H.), Geruchssinn u. die wich-
gsten Riechstoffe 1134.
ılck (G.), Milchsäurebest. mittels Alko-
ol 267.
.lden (P.), Zusammengesetzte Rhodan-
. Cyanverbb. 1218.
Waldheim (M.), Pharmazeutisches
exikon [574].
.lker (J.), Introduction to Physikal
hemistry [378]. — Beziehung zwischen
en Dissociationskonstanten schwacher
S. u. d. Hydrolyse ihrer Alkalisalze 532.
- Konstitution der Camphersäure 769.
)27.
.lker (J.) u. Cormack (W.), Disso-
ationskonstanten sehr schwacher SS.
5. 322. — Campholytische S. und Iso-
.uronolsäure 770. 1027.
.lker (J.) und Wood (J. K.), Festes
mmoniumcyanat 107. 330. — Kon-
guration d. Camphersäuren 768. 1027.
llach (O.), Geschichte d. Methylcyklo-
xanons 194.
llstab (H.), Filterpressen 1118*.
lter (A. A.), Erregbarkeit d. Mucosa
Verdauungskanals 916.
lther (R.), Desinfektionsverf. 526*.
'alther (R.) u. Clemen (J.), α-Methyl-
ıtol 1158.
Valther (R.) u. Schlossmann (A.),
eue Verwendungsarten d. Formaldehyds
8.
'alther (R.) u. Wetzlich (A.), Einw.
Aldehyden auf Phenylessigsäure und
nzylcyanid 909.
ng (E.), Die rotbraunen Farbstoffe bei
Best. d. Harnindicans 48.
ngerin (A.), Verhandlungen d. Ges.
utscher Naturforscher u. Ärzte. 71.
rsammlung zu München [836].
nt, siehe: Van der Want.
rburg (A.), Referat über d. Wärme-
ıheit [737].
rren (C. H.), siehe: Penfield (S. L.).
tenberger (F.), Gerbung mittels
krinsäure 839*.
ıhington (H. S.), Analysen italieni-
ıer vulkanischer Gesteine 570.
ters (L. L.), s.: Mathews (J. A.).
ts (W. M.), Index of Spectra [1008].
ıer (H. A.), Prüfung d. Böden in
bezug auf die Anw. käuflicher Dünge-
mittel 369.
Weber (K.), siehe: Tollens (B.).
Weber (K. O.), Natur d. Kautschuks 859.
Wedekind (E.), Stereoisomere Ammo-
niumsalze 287. — Stereochem. Beob-
achtungen über d. Verh. v. Pikoylchlorid
gg. aromatische Amine 593. — Grund-
lagen und Aussichten der Stereochemie
[1003].
Wedel (J.), Einw. v. Hydrazinhydrat auf
Laktone 854.
v. Wedelstädt (E), siehe: Traube (W.).
Wedemeyer (R.), siehe: Kellner (O.).
Wegelin (G.), Darst. v. spez. schwerem
Lampenrufs 882*.
Wegener (C.), Schachtofen zum Ver-
brennen u. Schmelzen v. Müll 791*.
Wegener (H.), Verwertung v. Hefe für
Nahrungs- u. Genufszwecke 1149*.
Wegscheider (R.), Kinetik d. Rkk. mit
Nebenwrkgg. 389.
Wehmer, siehe: Krug.
Wehner (C.) u. Kandler (M.), Calcium-
carbid 1006*.
Wehrlin (H.), siehe: Lorenz (R.).
Weibull (M.), Vestanit, Pyrophyllit und
Kaolin 780.
Weidel (H.) und Pollak (J.), Nitroso-
derivv. d. Phloroglucinäther 600. —
Nitrosierung d. Methylphloroglucins 601.
Weidel (H.) u. Wenzel (F.), Konden-
sation d. homologen Phloroglucine 602.
Weigelt (C.), Abwasserfrage 680.
Weigmann (H.), Einteilung d. Milch-
säurebakterien d. Molkereigewerbes 211.
212.
Weiler (M.), Brommesitylen u. Natrium
537. — Synthesen v. Homologen d.
Diphenylmethans 724.
Weinland (R. F.) und Köppen (O.),
Fluorierte saure Jodate u. ein fluoriertes
Cäsiumperjodat 91. — Doppelsalze vom
Ferri- u. Aluminiumfluorid mit Fluoriden
zweiwertiger Metalle 96.
Weinland (R. F.) u. Prause (H.), Verbb.
d. Tellursäure mit Jodaten 1090.
Weinschenk (E.), Natürl. Färbungen
d. Mineralien 365. — Bemerkenswerte
Minerallagerstätten d. Westalpen 567.
Weisberg (J.), Neue Klärmethode der
Zuckerprodd. bei d. Analyse 633.
Weifsberg (J.), siehe: Engler (C.).
Weifsbrenner (H.), siehe: Vorländer
(D.).
Weisweiller (G.), Äthylphloroglucin u.
andere Derivv. d. Äthylbenzols 602.
Welde (R.), siehe: Auwers (K.).
Welmans (P.), Hübl'sche Jodadditions-
methode 926. — Welmans'sche Phosphor-
molybdänsäurerk. 1248.
Wenck (A.), Destillations- u. Calcinier-
ofen 1117*.

Zikes (H.), Ausschleudern v. Mikroorganismen unter Zuhilfenahme v. Fällungsmitteln 680.
Zilliacus (A.), siehe: Ramsay (W.).
Zimányi (K.), Axinit v. Japan 366. — Ein Pyrit v. Montana 569.
Zopf (W.), Oxalsäurebildg. durch Bakterien 781.
Zrzawy (J.), siehe: Hüttemann (G.).
Zschimmer (E.), Verwitterungsprodd. d. Magnesiaglimmers 58.
Zschocke (G.), Gasreiniger 1146*.
Zsigmondy (R.), Natur d. sogen. kolloidalen Metalllagg. 942. — Purpur-, hoch- od. rosenrote Lüsterfarben für Glas, Porzellan u. dgl. 1144*.
Zuber (R.), Geologie d. Erdölablagerungen in d. galizischen Karpathen [1003].
Zuber, Rieder & Co., Regelung d. Papierlaufes 493*.
Zuckmayer (F.), siehe: Anselm (F.).
Zürn (F.), Gewinnung v. Platin 932*.
Zulkowski (K.), Konst. d. Glases u. verwandter Erzeugnisse 1041.
Zulkowski (K.) u. Cedivoda (F.), Phosphatgläser 1042.
Zune u. Bonjean (Traité d'analyse chimique [378].
Zunino (V.), Ein neues Aluminiumhydrat 845. — Entwässerung des Gipses und Hydrierung d. Anhydrits 1237. — Siehe: Magnanini (G.).
Zuntz (N.) u. Sternberg (L.), Einfl. d. Labfermentes auf d. Verdauung d. Milcheiweifses 1135.
Zuntz (N.) u. Ussow, Einw. d. Galle auf die Verdauungsvorgänge 1135. — Herkunft d. flüchtigen Fettsäuren in d. Butter 1135.
Zwick (K. G.), Farbstoff d. Orleans 607.
Zwilling (R.), siehe: Cuniasse (L.).
Zycienski (M.), Karnicki (M.) u. Cohn (F.), Abscheiden der Zuckerkrystalle 1051*.

II. Sachregister.

Abdeckereiprodukte, Futterwert (Völtz) 1236.
Absorption (van Bemmelen und Klobbie) 648; (van Bemmelen) 1194. — von Gasen durch Fll. (Cellarius) 576*.
Absorptionsapparat für die Elementaranalyse (Benedict) 1240.
Abwässer, biologische Reinigung (Dunbar) 510. — Entfernung v. Chlor (Degener) 791*. — von Papier- und Papierstofffabriken, Klären (Curtius) 76*. — städtische, Klärung (Schmidtmann, Proskauer und Elsner, Wollny u. Baier, Thiering) 1167. — von Zürich (Thomann) 563. — mikroskopische Unters. (Senft) 982.
Abwasserfrage (Weigelt) 680.
Acacetin (Perkin) 669.
Acetaldehyd (Lewin) 103. — Farbenrk. (Rimini) 959. — Trimerkuriderivv. (Hofmann) 1268. — Verbrennungswärme (Berthelot u. Delépine) 1058.
Acetamid, Einw. von Dinitrochlorbenzol (Kym) 294.
Acetamidester aromatischer Carbonsäuren (Aktienges. f. Anilinfabr.) 1178*.
Acetamidoäthersalicylamid (Aktienges. f. Anilinfabr.) 1178*.
Acetamidobrompropiophenon (Kunckell) 240*.
Acetamidochinolin (Knueppel) 261.
Acetamidochloracetophenon (Kunckell) 240*.
Acetamidomethylchloracetophenon (Kunckell) 240*.
Acetaminoflavindulin (Kehrmann u. Stoffel) 614.
Acetaminophenylnaphtophenazonium (Kehrmann u. Valencien) 615.
Acetanilidsulfosäure (Junghahn) 1276.
Acetanilinazomethylphenylpyrazolon (Bülow) 464.
Acetanilinoessigester (Camps) 138.
Acetanthranil (Bredt u. Hof) 422.
Acetanthranilsäure (Erdmann) 302.
Acetanthranilsäuremethylester (Erdmann) 302.
Acetchloraminotoluol (Chattaway u. Orton) 1275.
Acetdiphenylamidin (Dains) 1128.
Acetessiganilid (Farbwerke) 379*.
Acetessigester, Einw. von m-Aminophenol (v. Pechmann und Schwarz) 345; auf Menthol (Cohn) 904. — (Goldschmidt u. Oslan) 171. 1070. — Acetylierung (Claisen u. Haase) 1204.
Acetessigesterazoacetanilin (Bülow) 463.
Acetessigesterdimethylketol (Walther und Clemen) 1158.
Acetessigsäureamidazoacetanilin (Bülow) 463.
Acetessigsäurementhylester (Cohn u. Taufs) 847.
Acetessigsäuremethylamidazoacetanilin (Bülow) 463.
Acetessigtoluidid (Farbwerke) 379*.
Acetessigxylidid (Farbwerke) 379*.
Acetmalonsäureesteranilid (Behrend und Meyer) 761.
Acetnaphtalid (Pinnow) 591.
Acetoalkylcyanessigester (Haller) 1269.
Acetoisobutyryl (Pauly u. Lieck) 661.
Acetol (Kling) 280.
Aceton (Hofer) 801. — Best. (Donath u. Ditz) 325. — Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533. — Prüfung (Conroy) 1038. — Verbrennungswärme (Berthelot u. Delépine) 1059.
Acetonglykosurie (Ruschhaupt) 1036.
Acetonitril, Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533.
Acetonkondensation, chemische Dynamik (Koelichen) 1060.
Acetonsuperoxyd (Baeyer u. Villiger) 422. 1022.
Acetonylaceton (Hofer) 801. — Darst. (Knorr) 1203. — Synthese (Gray) 1203.
Acetonylbromnaphtochinon (Liebermann) 668.
Acetonylnaphtochinonessigsäureäthylester (Liebermann) 668.
Acetophenon, Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533.
Acetopurpurin 8B (Reverdin) 1312.
Acetoxim (Schmidt) 959.
Acetoxydiäthoxychalkondibromid (Harpe u. v. Kostanecki) 551.
Acetoxymesityloxyd (Pauly u. Lieck) 661.

Acetoxynaphtalanilid (Anselm und Zuckmayer) 201.
Acetoxynaphtalimid (Anselm und Zuckmayer) 200.
Acetoxynaphtalsäureanhydrid (Anselm u. Zuckmayer) 200.
Acetphenylendiamin (Bülow) 463.
Acetsalicylsäure (Erdmann) 302.
Acettoluidsulfosäure (Junghahn) 1276.
Acetvanillin (Pschor u. Sumuleanu) 121.
Acetxylide, Sulfosäuren (Junghahn) 1276.
Acetylacetanilid (Kunckell) 240*.
Acetylacetatamidobenzoësäure (Troeger) 257.
Acetylacetessigester (Claisen u. Haase) 1204.
Acetylaceton, Verbb. mit Metallen (Gach) 588.
Acetylacetonessigester (Claisen u. Haase) 1204.
Acetylamidobenzaldehyd (Camps) 427.
Acetylamidobenzophenon (Camps) 427.
Acetylamidomethylketol (Walther u. Clemen) 1159. 1160.
Acetylamidophenol (Fels) 953.
Acetylaminoacetophenon (Camps) 137.
Acetylaminoorcinmonomethyläther (Henrich) 119.
Acetylaminouracil (Behrend u. Grünwald) 21.
Acetylanthranilsäure (Bredt u. Hof) 422.
Acetylbenzhydroxamsäure (Van Raalte) 177.
Acetylbenzoyldiphenyläthylendiamin (Japp u. Moir) 185.
Acetylbromaminobenzol (Chattaway und Orton) 288.
Acetylchlorid, Einw. v. Br u. Fe (Vandevelde) 404.
Acetylchlorpropionitril (Henry) 1123.
Acetyldecarbousninsäure (Widman) 865.
Acetyldiphenylisothiocarbamid (Hugershoff) 332.
Acetyldiphenyläthenylamidincarbonester (Traube u. Eyme) 30.
Acetyldiphenylisothiocarbamid (Hugershoff) 332.
Acetylditolylisothiocarbamid (Hugershoff) 332.
Acetylen, Aufspeicherung (Berger) 1147*. — Einw. auf Metallammoniumverbb. (Moissan) 10; von Cu (Sabatier u. Senderens) 504. — Explosion (Gigli) 954; (Pollacci) 954; (Kiesewalter) 955. — Explosionsprodd. (Mixter) 505. — Laboratoriumsapp. zur Entw. und Reinigung (Mathews) 789. — luftfreies (Regel) 1148*. — Metallderivv. (Berthelot und Delépine) 280. — Reinigen (Stern) 1006*. — Reinigung (Lunge) 286. — Reinigungsmasse (Philips) 1148*. — Schnelligkeit d. Explosion (Berthelot u. Le Chatelier) 1123.
Acetylenbeleuchtung, gegenwärtiger Stand (Körting) 155.
Acetylenbromid (Pouret) 1201.
Acetylendicarbonsäure, Acidität (Astruc) 514.
Acetylenentwickler (de Szepcyński) 157*; (Le Debruyne) 158*; (Allgem. Acetylengasges.; Lüllemann u. Matthew; Bergmann; Kremer) 448*; (Strakosch und Schmid; Spangenberg; Scharlach; Schwenger) 447*; Strakosch u. Schmid 448*. 1147*; (Gillet; Berger; Trouvé; Lüllemann u. Matthew) 638*; (Labbé de Montais; Schmalhausen; Friebel u. Näke; Strakosch u. Schmid) 638*; (Berger) 838*; (Honold) 838*; (Thinault und Dreifus; Lannois; Ackermann) 1006*; (Rhind; Forcher) 1005*; (Pestel; Berger; Fikentscher; Forbes) 1006*; (Petersen) 1147*; (Saſsmann) 1147*; (Boettcher) 1147*; (Schüler) 1147*; (Hanisch) 1147*; (v. Krohn) 1147*; (Schülke) 1147*; (Prometheus) 1147*; (Ges. f. Heiz- u. Beleuchtungswesen) 1148*; (Roſs) 1148*; (Kühn) 1148*; (Molet) 1148*; (Kraus) 1148*. — Carbidpatrone (Leroy u. Buffington) 1147*.
Acetylenkohlensäuremischung, Darstellung (Deutsche Carbid- u. Aktienges.) 157*.
Acetylenlampe (Graetz) 638*.
Acetylenwasserstoffgemisch, Darst. (Soxhlet, Van den Berghe u. Borremans) 447*.
Acetylformylchloridoxim (Biddle) 147.
Acetylhydrocotarninessigsäure (Freund u. Preuſs) 611.
Acetylierung mit Essigsäureanhydrid (Pinnow) 591.
Acetylkatechol (Perkin) 300.
Acetylmethylnitrolsäure (Steffens) 18.
Acetylmorphenol (Vongerichten) 609.
Acetylmorphincarbonsäureester (Merck) 1085*.
Acetylnaphtylamin (Reverdin u. Crépieux) 815.
Acetylnaphtylphenylendiamin (Merz und Strasser) 349.
Acetylperoxyd (Vanino u. Uhlfelder) 10[illegible].
Acetylphenetylisothiocarbamid (Hugershoff) 332.
Acetylphenetylthiocarbamid (Hugershoff) 332.
Acetylphenylacetylen (Moureu u. Delange) 1290.
Acetylphenyldithiocarbazinsäurebenzylester (Busch u. Lingenbrink) 1130.
Acetylphenylendiamin (Cohn u. Fischer) 1274.
Acetylphenylharnstoff (Hugershoff) 331.
Acetylphenylisothiocarbamid (Hugershoff) 331.
Acetylphenylnitromethan (Van Raalte) 11[illegible].
Acetylpropionitril (Henry) 1123.
Acetylpropionylsalicylsäureosazon (Ander) 205; (v. Pechmann u. Bauer) 820.
Acetyltoluidin (v. Janson) 1110*.
Acetyltolylthiocarbamid (Hugershoff) 332.

Acetyltribromoxylylenglykol (Auwers und Hampe) 38.
Acetyltribromxylylenglykole (Auwers) 35.
Acetyltropinon (Willstätter u. Iglauer) 554.
Acetylzahl (Lewkowitsch) 402. — Wert in d. Fettanalyse (Lewkowitsch) 375.
Achroodextrin III (Prior und Wiegmann) 1270.
Acidbutyrometrisches Verfahren (Werder) 230.
Acidimetrie (Imbert und Astruc) 370. — der mehrbasischen organ. SS. (Astruc) 513. — neuer Indikator (Wolff) 1242.
Acidimetrische Bestimmungen, Vorsichtsmafsregeln (Magnier de la Source) 1103.
Acidylmorphincarbonsäureester (Merck) 1085*.
Ackerboden, Best. der Benetzungswärme (Mitscherlich) 830.
Ackerböden, Nachweis des Kalkbedarfs (Wheeler, Hartwell u. Sargent) 987.
Ackererde, Aufschliefsung mittels Schwefelalkalien (Neustafsfurt) 636*. — Best. d. Thons (Poquillon) 689. — Fruchtbarkeit, Beeinflussung durch CS_2 (Wollny) 1233. — normaler Phosphorsäuregehalt (Pagnoul) 685. — sibirische (Sempolowski) 831. — Siehe: Boden.
Ackererden, mechanische Analyse (Scarlata) 571. — des Kantons Redon (Lechartier) 1301.
Acoin (Merck) 684.
Acoine (Eichengrün) 143.
Acenaphten, Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533.
Actinium (Debierne) 1059.
Addition bei d. ungesättigten KW-stoffen (Michael u. Leighton) 248. — Verlauf bei Fettderivv. (Michael) 248.
Adipinsäure, acidimetr. Wert (Massol) 535. — thermische Unters. (Massol) 657.
Adsorption (Vriens) 322.
Ägirin (Lacroix) 1238.
Ägirinaplit (Pirsson) 872.
Ägiringlimmerfoyaite (Brögger) 221.
Ägiringranit (Pirsson) 872.
Ägirinkatoforitfoyaite (Brögger) 221.
Änigmatit (Lacroix) 1238.
Äpfelsäure, Acidität (Astruc) 514. — aus Hippophaë rhamnoides (Erdmann) 104. — komplexe Salze (Rosenheim u. Itzig) 170. 802. — Oxydation mit Permanganat (Denigès) 328.
Äthanolmerkurisalze (Hofmann) 1265.
Äthendioxyphenyl (Fosse) 813.
Äthenquecksilbersalze (Hofmann) 1265.
Äthenylditolylamidin (v. Pechmann und Ansel) 764.
Äthol (Merck) 684.
Äthoxyacetophenon (v. Kostanecki u. Tambor) 552.
Äthoxybenzaldehyd (Harpe und v. Kostanecki) 551.
Äthoxybenzoësäure (Harpe und v. Kostanecki) 551.
Äthoxybenzoylacetophenon (v. Kostanecki u. Tambor) 552.
Äthoxymethylendioxyflavanon (v. Kostanecki u. Schmidt) 552.
Äthoxymethylendioxyflavon (v. Kostanecki u. Schmidt) 552.
Äthoxynaphtindolchinoncarbonsäureäthylester (Liebermann) 667.
Äthoxyoxyflavon (Harpe u. v. Kostanecki) 551.
Äthoxyphenylmethylbenzylidenpyrazolon (Tambor u. Ernst) 978.
Äthylacetanilid (Lander) 1063.
Äthylacetat, Löslichkeit in wss. Salzlsgg. (Euler) 324.
Äthylacetessigester (Goldschmidt u. Oslan) 1070.
Äthylätherquecksilbersalze (Hofmann) 1265.
Äthylaldehyd, Farbenrk. (Rimini) 959.
Äthylamidobenzaldehyd (Geigy & Co.) 239*; (Boehringer & Söhne) 1114*.
Äthylamin (Kishner) 958. — Tellurate (Lenher) 945. — Verbb. mit Lithiumchlorid (Bonnefoi) 282.
Äthylaminopropandiol (Knorre) 1087*.
Äthylaminzinnbromid (Cook) 282.
Äthylaminzinnbromür (Cook) 282.
Äthylaminzinnchlorid (Cook) 282.
Äthylaminzinnchlorür (Cook) 282.
Äthylanilin (Wedekind) 594. — Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533.
Äthylapocinchen (Königs) 476.
Äthylapocinchenoxysäure (Königs) 476.
Äthylapocinchensäure (Königs) 476.
Äthylbenzimidoäther (Lander) 454.
Äthylbenzol, Brechungsvermögen (Perkin) 797.
Äthylbenzoylstickstoffchlorid (Stieglitz und Slosson) 462.
Äthylbromäthylisopropylessigester (Crossley u. Le Sueur) 168.
Äthylchloranilin, Siedepunkt (Geigy & Co.) 238*.
Äthylchlortoluidin, Siedepunkt (Geigy & Co.) 238*.
Äthylcyklopentencarbonsäureamid (Buchner) 811.
Äthyldiamidoditolylmethan (Farbwerke) 1111*.
Äthyldichloramin, Darst. (Palomaa) 103; (Tscherniac) 283.
Äthyldihydroisolauronamin (Blanc) 348.
Äthyldimethylmethylenindolenin (Plancher) 867.
Äthyldimethylindolenin (Plancher) 867; (Plancher u. Bonavia) 867.
Äthyldisulfid, kritische Temperatur (Ferretto) 1062.
Äthylen, Best. im Leuchtgas (Haber) 1309.
Äthylenbisdiphenylsemicarbazid (Hischmann) 465.

Äthylenbisphenylcarbazinsäureäthylester (Hischmann) 465.
Äthylenbisphenylpikrazid (Hischmann) 465.
Äthylenbromid (Pouret) 1201.
Äthylencarbonylbisphenylhydrazid (Hischmann) 465.
Äthylendiamin, Verhalten v. Nickelchlorid (Kurnakow u. Gwosdarew) 9.
Äthylendiammonium, Chloropalladit (Kurnakow u. Gwosdarew) 10.
Äthylendiphenylguanidin (Traube u. Wedelstädt) 1277.
Äthylenjodid, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot) 1192.
Äthylenperjodid, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot) 1192.
Äthylenphenylhydrazin (Hischmann) 465.
Äthylglykokollamidobenzoësäureester (Einhorn) 884*.
Äthylglykokollanthranilsäureester (Einhorn) 884*.
Äthylhomoapocinchen (Königs) 477.
Äthyhomoapacinchensäure (Königs) 477.
Äthylidenbromid (Pouret) 1201.
Äthylidendiphenyldiamin (v. Pechmann u. Ansel) 764.
Äthylidenditolylamin (v. Pechmann und Ansel) 764.
Äthylidenoxaltoluid (v. Pechmann u. Ansel) 764.
Äthylidenoxanilid (v. Pechmann u. Ansel) 764.
Äthylisocarbanilid (Dains) 1128.
Äthylisocarbostyril (Gabriel und Colman) 1021.
Äthylisodiphenylthioharnstoff (Dains) 1128.
Äthylisophenylharnstoff (Stieglitz und Mc Kee) 848.
Äthylisopropylessigsäure (Crossley und Le Sueur) 167. 326.
Äthylisopropylketon, Phenylhydrazon (Plancher u. Bonavia) 867.
Äthylisopropylmalonsäure (Crossley und Le Sueur) 167.
Äthylisopropylmalonsäureester (Crossley u. Le Sueur) 326.
Äthylisopropylthetinbromid (Strömholm) 957.
Äthylisuretin (Biddle) 173.
Äthyljodid, Rk. mit Merkuronitrit (Rây) 278. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot) 1192.
Äthylmalonsäure, acidimetr. Wert (Massol) 585. — (Bénech) 1018.
Äthylmenthyläther (Lander) 454.
Äthylmethylnaphtindolchinoncarbonsäureäthylamid (Liebermann) 667.
Äthylmethylsulfid, kritische Temp. (Ferretto) 1062.
Äthylmorphin, Darst. (Merck) 1086*.
Äthylnaphtindolinoncarbonsäureäthylester (Liebermann) 667.
Äthylnitril (Hantzsch) 108.
Äthyloxycarbostyril (Gabriel und Colman) 1020.
Äthyloxychinolin (Camps) 426.
Äthyloxynaphtindolchinon (Liebermann) 667.
Äthyloxyphenylmethylcarbonat (Ranson) 415.
Äthylphloroglucin (Weisweiller) 602.
Äthylphosphorsäure (Cavalier) 102.
Äthylsalicylsäureäthyläther (v. Kostanecki u. Tambor) 552.
Äthylsaligenylcampher (Haller u. Müller) 297. — Mol.-Vol. (Haller u. Müller) 50[illegible].
Äthylsulfhydrat, kritische Temp. (Ferretto) 1062.
Äthylsulfid, kritische Temp. (Ferretto) 1062.
Äthyltetramethyloktohydroxanthendion (Vorländer u. Kalkow) 129.
Äthylvanillin (v. Kostanecki u. Schmidt) 551.
Äthylvanillinsäure (v. Kostanecki und Schmidt) 551.
Ätzalkalien, Darst. (Péniakoff) 1143*.
Affinität, chem. (Vaubel) 391.
Agnolith (Breusing) 1070.
Agronomische Karten v. Redon (Lechartier) 1287.
Airoform (Eichengrün) 144.
Akkumulator, Gaspolarisation (Nernst u. Dolezalek) 1257. — Siehe: Bleiakkumulator, Bleisammler, Sammler, Stromsammler. — Siehe: Elektrischer Sammler.
Akonitalkaloide (Dunstan u. Read) 1[illegible]. 851.
Akridinfarbstoffe, basische (Farbwerke) 1179*. — gelbe basische, Darst. (Farbwerke) 702*. — Darst. (Terrisse u. Darier) 1054*.
Akridole (Hantzsch u. Kalb) 114.
Akroleïn (Wöhlk) 963. — antibakterieller Wert (Koch u. Fuchs) 509. — Giftwirkung (Lewin) 559. — Reaktion (103[illegible].
Akroleïnlsgg., Haltbarmachen (Kalle & Co. 1119*.
Akrosazon (Jackson) 285.
Akrylsäure aus Glycerin (Wöhlk) 961. — Darst. (Biilmann u. Wöhlk) 961. — Darst. aus Alkohol (Biilmann) 961.
Albit (Viola) 919.
Albumen corné (Bourquelot u. Hérissey) 557
Albumin, Verdauung durch Papain (Harlay) 676. — Verdauung d. N (Hausmann) 7[illegible]. — Vork. in Pflanzenteilen (Bokorny) 1133. — Siehe: Eiweifs. — Siehe: Serumalbumin.
Albuminoide, Einfl. einiger Alkohole auf d. Verdauung (Laborde) 50. — neue Rkk (Gnezda) 260. — phys.-chem. Eigenschaften (Tsvett) 1193. — Schnelligkeit der Assimilation (Mosso) 870.
Albumose, Vork. in Pflanzenteilen (Bokorny) 1133.
Albumosen aus Fleischfaser (Eichelbaum)

1008*. — Darst. (Farbenfabriken) 1150*; aus Pflanzeneiweifs (Boehringer & Söhne) 1007*. — primäre, Bindungsweise des Stickstoffs (Friedmann) 303. — Unlöslichmachen (Chem. Fabr. a. Aktien) 1088*.
Aldazine, neue, Verh. gg. Benzoylchlorid Minunni u. Carta-Satta) 340.
Aldehyde, aliphatische, Einw. v. Cyankalium (Kohn) 402.) — aromatische, Darst. (Soc. chim. des Usines du Rhone) 1134; Verbb. mit arom. Estern u. Orthophosphorsäure (Raikow) 1220; mit Proteïnsubstanzen (Farbenfabriken) 272*; Rkk. mit Borneolnatrium (Haller) 813. — Darst. (Klar) 1082*. — Einw. v. Br. (Franke) 1201. — Rk. (Lewin) 103.
Aldehydgruppe R·CH-, Substitution durch d. Benzoylradikal (Minunni u. Carta-Satta) 334.
Aldehydmoschus (Baur-Thurgau u. Bischler) 286.
Aldehydosalicylsäure, Darst. (Geigy & Co.) 523*.
Aldol $C_8H_{16}O_2$ (Kohn) 588. — $C_7H_{14}O_2$ (Kohn) 588. — der Furanreihe (Lindauer) 607. — aus Isobutyr- u. Formaldehyd (Wessely) 1202.
Aldole, Molekulargröfse (Kohn) 587.
Alepton (Eichengrün) 145.
Aleuronat, Fünfterungsverss. (Kornauth) 365.
Alformant (Eichengrün) 143.
Alinitbakterien, Assimilation d. Luftstickstoffs (Stoklasa) 430.
Alizarin als Reagens für Ca-Salze (Grandis u. Mainini) 1308.
Alizaringrün B als Indikator für Acidimetrie (Formanek) 1138.
Alizarinviridin DG (Reverdin) 1311.
Alkalichlorid, Zers. durch Elektrolyse (Schmalhausen) 78*.
Alkalichloridlsgg., Elektrolyse (Foerster u. Jorre) 644; (Sieverts u. Gräfe) 646.
Alkalicyanide, Darst. (Täuber) 67.
Alkalien, Arsenide und Antimonide, Darst. (Lebeau) 650.
Alkalihydrat, Herstellung aus Alkalibleilegierungen (Acker) 931*.
Alkalimetrie, neuer Indikator (Duyk) 60.
Alkalinitrite, Farbe (Divers) 651.
Alkalipersulfate, Wertbest. (Grützner) 435.
Alkaliphosphate aus den Laugen der Leimfabrikation (Büchner) 935*.
Alkalisalze, Hydrolyse (Walker) 532. — organ. SS., Elektrolyse (Petersen) 1191.
Alkaliselenioantimonite (Pouget) 1198.
Alkalisilikat, leicht lösl. (Henkel & Co) 1144*.
Alkaliwolframwolframate, Analyse (Hallopeau) 279.
Alkaloid $C_{44}H_{41}O_7N$ (Coen) 725.
Alkaloide von Anagyris foetida (Schmidt) 162. — alkylierte, Bez. zw. Konst. u. physiol. Wirkung (Rosenstein) 917. — Best. mit titrierter Jodlsg. (Kippenberger) 878. — Geschichte d. Konst. (Dohna) 850. — der Jaborandiblätter (Jowett) 771. — d. japanischen Akonits (Dunstan u. Read) 139. 851. — d. Lupinensamen (Schmidt) 138. — mafsanalyt. Best. (Linde) 878. — O-haltige, Chlorderivv. (Minunni u. Ortoleva) 726. — d. Solanaceen (Gadamer) 868. — d. Samen v. Lupinus angustifolius u. Lupinus perennis (Schmidt) u. Callsen) 138. — Verbreitung in der Familie d. Compositen (Greshoff) 1297.
Alkohol, Best. im Blut der Mutter, dem Fötus u. der Milch (Nicloux) 1035. — Bildung in den Pflanzen (Berthelot) 1122. — Einflufs auf die Muskelarbeit (Scheffer) 870. — Eiweifssparende Wirkung (Rosemann) 826. — fünfwertiger (Maximowitsch) 1064.
Alkohole, Best. der Giftigkeit (Vandevelde) 481. — Einw. v. amalgamiertem Aluminium (Tischtschenko) 10. — d. Zuckergruppe, Methylenderivv. (Tollens, Weber und Clowes) 326.
Alkoholische Fll., Altern (de Tangry 1150*.
Alkylakridiniumhydrate (Hantzsch und Kalb) 113.
Alkylamincarbonsäureester (Chem. Fabr. a. Aktien etc.) 1081*.
Alkylamine, in der H_2O-Gruppe substituierte (Chem. Fabr. a. Aktien etc.) 1081*.
Alkylcampher, Molekularrefraktion, Dispersion u. Drehungsvermögen (Haller u. Müller) 297.
Alkylchinoliniumhydrate (Hantzsch u. Kalb) 113.
Alkylcyancrotonsäureester (Haller) 1269.
Alkylierung durch Ag_2O u. Alkyljodide (Lander) 1068.
Alkylphosphorsäuren (Imbert) 283.
Alkylpyridiniumhydrate (Hantzsch u. Kalb) 113.
Allenquecksilbersalze (Sand u. Hofmann) 1267.
Allolemonal (Tiemann u. Kerschbaum) 1023.
Alloxan, Kondensationsprodd. mit Phenolen (Boehringer & Söhne) 1113*.
Alloxanphenole (Boehringer & Söhne) 1113*.
Alluminiumallylat (Tischtschenko) 12.
Allylalkohol, Einw. Merkurisalze (Sand u. Hofmann) 1266. — Verbrennungswärme (Berthelot u. Delépine) 1059.
Allylalkoholquecksilbersalze (Sand u. Hofmann) 1267.
Allylcyanat (Menne) 805.
Allyljodid, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot) 1192.
Allylen (Michael u. Leighton) 248.
Allylmethylphenylharnstoff (Menne) 805.
Allylphenylharnstoff (Menne) 805.
Allylphosphorsäure (Cavalier) 102.
Allylsulfid, kritische Temp. (Ferretto) 1062.

Aloëemodin (Osterle) 423.
Aloëreaktionen (Heuberger) 226; (Schär) 680.
Alphaeucaïn (Eichengrün) 144.
Alphoxylacetamide (A.-Ges. f. Anilinfabr.) 1177*.
Aluminium, Best. (Stock) 489. 690. — Fluoreszenz (Tommasina) 449. — galvanische Verkupferung 438.
Aluminiumäthylat (Tischtschenko) 10.
Aluminiumalkoholate (Tischtschenko) 10. 585.
Aluminiumamalgam, Einw. auf Alkohole (Tischtschenko) 585.
Aluminiumamylat (Tischtschenko) 11.
Aluminiumbrechweinstein (Baudran) 965.
Aluminiumdoppelrhodanide (Rosenheim u. Cohn) 1125.
Aluminiumfluorid, Doppelsalze (Weinland u. Köppen) 96.
Aluminiumhaloide, Verbb. mit org. u. min. Substanzen (Konowalow u. Plotnikow) 966.
Aluminiumhexaweinsäure (Baudran) 965.
Aluminiumhydrat, neues (Zunino) 845.
Aluminiumisopropylat (Tischtschenko) 11. 585.
Aluminium-Magnesium-Legierung (Mach) 80*; Deut. Magnaliumges.) 934*.
Aluminiummethylat (Tischtschenko) 11.
Aluminiumnormalbutylat (Tischtschenko) 11.
Aluminiumplatten für chem. Labor. (Fritsch u. Venator) 1122.
Aluminiumpropylat (Tischtschenko) 11.
Aluminiumsekundärbutylat (Tischtschenko) 11.
Aluminiumsulfid (Geelmuyden) 1011.
Amalgamiervorrichtung (Layoix) 528*.
Amanita muscaria, grünes Pigment (Griffiths) 352.
Amarin, Konst. (Japp u. Moir) 134. 1224.
Ameisensäure, Best. (Schütz) 519; neben Essigsäure (Sparre) 1141. — Elektrolyse (Petersen) 1057.
Ameisensäureäthylester, Verbrennungswärme (Berthelot u. Delépine) 1059.
Ameisensäuremethylester, Verbrennungswärme (Berthelot u. Delépine) 1059.
Amidoaceton (Lucas) 14.
Amidoacetophenon (Kunckell) 240*.
Amidoaldehyde, aromat. (Boehringer & Söhne) 1114*; Darst. (Geigy & Co.) 238*. 239*.
Amidoantipyrin, Rkk. (Hoffmann) 519*.
Amidoapocinchen (Koenigs) 476.
Amidoazobenzol (Werner u. Stiasny) 181.
Amidobenzaldehyd (Farbwerke) 1084; (Boehringer & Söhne) 1114*.
Amidobenzoësäure, Acidimetrie (Imbert u. Astruc) 370. — Einw. v. Acetessigester (Troeger) 257; v. Chloroform u. KOH (Elliott) 294.
Amidobenzoylbenzoësäuren, Umw. in Anthrabenverbc. (Soc. Anon. de St. Denis) 1213*.
Amidobenzylalphylamine, Darst. (Farbwerke) 496*.
Amidobenzylanilin, Alkylderivv. (Farbwerke etc.) 1112*.
Amidobrompropiophenon (Kunckell) 240*.
Amidocarbonsäuren, arom., Gykokollderivv. (Einhorn) 883*.
Amidochinolin (Knueppel) 261.
Amidochinolinthionaminsäure (Knueppel) 261.
Amidochloracetophenon (Kunckell) 240*.
Amidochlorpropiophenon (Kunckell) 240*.
Amidocyancrotonsäureester (Haller) 1269.
Amidodimethylphloroglucin (Brunnmayr) 599.
Amidodiphenylamin (Hantzsch u. Kalb) 114.
Amidoheptan (Kischner) 653.
Amidoketone, Alkalisalze (Willstaetter u. Bode) 556. — aromatische, Darstellung (Kunckell) 240*.
Amidokresol, Farbstoffe (Vidal) 880*.
Amidomesidylxylidin (Farbwerke) 496*.
Amidomethoxybenzaldehyd (Boehringer & Söhne) 1114*.
Amidomethylchloracetophenon (Kunckell) 240*.
Amidomethylketol (Walther u. Clemen) 1159.
Amidonaphtalsäureanhydrid (Anselm und Zuckmayer) 200.
Amidonaphtalsulfosäure (Anselm u. Zuckmayer) 200.
Amidonaphtoldisulfosäure zur Prüfung d. Trinkw. (Erdmann) 433.
Amidonaphtolsulfosäure (Cassella & Co.) 320*.
Amidonaphtolsulfolsäuren (Sandoz) 1216*.
Amidooktan (Kishner) 653.
Amidooxyanthrachinonsulfosäuren, Überführung in Polyoxyanthrachinonsulfosäuren (Farbwerke etc.) 881*.
Amidooxycarbonsäuren, arom., Glykokollderivv. (Einhorn) 883*.
Amidooxysulfodiphenylamincarbonsäure (Farbwerke etc.) 1216*.
Amidophenoxypropionsäure (Bischoff) 1016.
Amidophenylpyrazoloncarbonsäure (Oehler) 1212*.
Amidophenyltrimethylammonium (Farbwerke) 379*.
Amidosäuren, racemische, Spaltung (Fischer) 341.
Amidotetrachlorpyridin (Sell u. Dootson) 136.
Amidotoluylaldehyd (Geigy & Co.) 239*; (Boehringer & Söhne) 1114*.
Amidoxyloltoluidin (Farbwerke) 496*.
Amine, Acetylierung (Musselius) 1071. — aliphatische, Einw. von SO_2 (Schumann) 501; Unterscheidung (Menschutkin) 1071.

— der aliphatischen Reihe, Darst. aus dialkylierten arom. Sulfamiden (Marckwald u. v. Droste-Hülshoff) 524*. — Alkalimetrie (Astruc) 224. — Einw. auf Dibromtriacetonamin (Pauly u. Boehm) 977. — tertiäre aromat. (Haeussermann) 968. — Verbindungsgeschwindigkeit mit Bromhydrinen (Menschutkin) 1071. — Verh. d. Sulfamide gg. Alkali (Marckwald) 287. — welche den Campherkern enthalten (Blanc) 347.
Aminoanilinoflavindulin (Kehrmann und Stoffel) 614.
Aminoanilinophenylnaphtophenazonium (Kehrmann u. Valencien) 615.
Aminoazobenzoltrisulfosäure (Junghahn u. Neumann) 1278.
Aminoazokörper (Auwers) 1281.
Aminoazonaphtalin (Bamberger u. Müller) 413.
Aminobenzaldehyd (Wedekind) 594.
Aminobenzaldehydnitrophenylhydrazon (Bamberger u. Djierdjian) 670.
Aminobenzoësäure, Einw. von Chloroform u. KOH (Elliott) 812.
Aminobenzylcyanid (Pschorr, Wolfes u. Buckow) 470.
Aminocampholene (Blaise u. Blanc) 126.
Aminocrotonsäureester (Behrend u. Schreiber) 536; (Behrend u. Meyer) 760.
Aminodiarylguanidine(Busch u. Bauer) 1073.
Aminodimethylaminoflavindulin(Kehrmann u. Stoffel) 614.
Aminodimethylaminophenylnaphtophenazonium (Kehrmann u. Valencien) 615.
Aminodimethylbernsteinsäureimid (Molinari) 1296.
Aminodiphenylamin (Diepolder) 293.
Aminoditolylguanidin (Busch u. Bauer) 1075.
Aminoflavinduline(Kehrmann u. Stoffel) 614.
Aminoform (Merck) 684.
Aminoglykole, Darst. (Knorr) 1087*.
Aminohydroxyisonikotinsäure (Sell und Dootson) 818.
Aminomenthon (Harries u. Roeder) 197.
Aminomethoxyphenylchinolin (Pschorr u. Wolfes) 124.
Aminomethylaminoflavindulin (Kehrmann u. Stoffel) 614.
Aminomethylcumarin (v. Pechmann u. Schwarz) 344.
Aminonaphtoldisulfosäure, als Reagens zur Best. der salpetrigen S. (Erdmann) 488.
Aminonaphtochinon (Friedländer) 298.
Aminonitrophenylchinolin (Pschorr und Wolfes) 124.
Aminophenol (Diepolder) 293. — S-haltige Verb. mit Oxyazobenzol (Ris) 852.
Aminophenole (E. Fischer) 807. — Verh. gg. Acetessigester (v. Pechmann) 342.
Aminophenyläthylcarbonat,molekulare Umlagerung in Oxyphenylurethan (Ransom) 413. 506. 543.
Aminophenylchinolin (Pschorr u. Wolfes) 124.
Aminophenylmethylchinolin (Camps) 138.
Aminophenylnaphtophenazonium (Kehrmann u. Valencien) 615.
Aminopropandiol (Knorre) 1087*.
Aminopyrithiazinen (Harries u. Klamt) 1131.
Aminotetrachlorpyridin (Sell u. Dootson) 350.
Aminotrichlorpyridin (Sell u. Dootson) 350.
Aminouracil (Behrend u. Grünwald) 21.
Aminoveratrumsäure (Pschorr u. Sumuleanu) 122.
Aminoxyde (Lachman) 1068.
Aminoxylenol (Bamberger u. Baum) 971.
Aminozimmtsäurenitrile, Umlagerungen (Pschorr u. Wolfes) 123.
Ammoniak, Absorptionsspektrum (Hartley u. Dobbie) 581. 1010. — Best. (Villiers u. Dumesnil) 733. 1038. — Beziehung zu Salzen in wss. Lsg. (Konowalow) 646. — Einw. von SO_2 (Schumann) 500; (Divers) 1259. — fl., Dielektrizitätskonstante u. Leitfähigkeit (Goodwin u. de Kay Thompson jr.) 88; Eigenschaft (Frenzel) 943. — Gewinnung aus d. Melasse (Sternberg) 80*.
Ammoniakdarstellung, Unters. d. abgetriebenen W. (Herting) 268.
Ammoniakstickstoff, Einflufs auf die Entw. des Mais (Mazé) 687.
Ammoniumamidosulfit (Divers u. Ogawa) 651. 1010.
Ammoniumbasen, Umlagerung (Hantzsch u. Osswald) 595.
Ammoniumcyanat (Walker u. Wood) 107. 330.
Ammoniumcyanide (Hantzsch u. Osswald) 595.
Ammoniumhydrosulfite (Prud'homme) 91.
Ammoniummagnesiumarseniat, Konst. (Austin) 503.
Ammoniumnitrat, Änderung d. Umwandlungspunktes durch Kaliumnitrat (Müller) 324.
Ammoniumpalladiumtrisulfosulfit (Rosenheim u. Itzig) 504.
Ammoniumquecksilberjodid, Dissociation durch W. (François) 165.
Ammoniumsalze, stereoisomere (Wedekind) 287.
Ammoniumsulfit, Prodd. beim Erhitzen (Divers u. Ogawa) 651. 1010.
Ammoniumthiosulfat, Prodd. beim Erhitzen (Divers u. Ogawa) 651. 1010.
Ammoniumtrithionat, Prodd. beim Erhitzen (Divers u. Ogawa) 651. 1010.
Ammoniumverbindung, organ. (Moissan) 13.
Amylchlorid, Einw. von Calciumcarbid (Lefebvre) 1013.
Amylditolylisoharnstoff (Dains) 1128.
Amylester (Bredt u. Hof) 422.

Amylocellulose (Syniewski) 19.
Amylodextrine (Syniewski) 20.
Amylogen (Syniewski) 20.
Amylose (Syniewski) 19.
Amylxanthogensaures Natrium in der Analyse (Grassini) 922.
Amyrol (v. Soden) 858.
Anämin (Eichengrün) 145.
Anagyrin (Schmidt) 1162; (Klostermann) 1163; (Litterscheid) 1163.
Anagyrisalkaloide (Schmidt) 1162.
Analcim, Einw. von AmCl (Clarke u. Steiger) 566; von Chlorammonium (Clarke u. Steiger) 566.
Analgesinum coffeïnocitricum (Eichengrün) 145.
Analyse, mikrochem. (Pozzi-Escott) 61. 224. — der Schwefelammoniumgruppe, abgeänderter Gang (Jean) 1104.
Anatas von der Piatta grande (Brugnatelli) 920.
Ancylit (Mauzelius) 1304.
Andesit (Washington) 570.
Anethol (Orndorff u. Morton) 903.
Anheizstoff, künstl. (Bandrowski) 157*.
Anhydride, gemischte, der acyklischen u. cyklischen Säuren (Béhal) 505. 535.
Anhydrit, erstes Vork. in Sachsen (Bergt) 624. — Hydrierung (Zunino) 1237. — marine Bildung (Vater) 1077.
Anhydritlagerstätten in d. Umgebung v. Oulx (Colomba) 810.
Anhydrodiacetonbenzamidin (Traube u. Schwarz) 29.
Anhydrodiacetonguanidin (Traube und Schwarz) 28.
Anhydrodiacetonharnstoff (Traube u. Lorenz) 27.
Anhydrodiacetonphenylguanidin (Traube u. Schall) 27.
Anhydrodiacetonphenylharnstoff (Traube u. Schall) 27.
Anhydroformaldehydtoluylendiamin (Ullmann u. Naef) 980.
Anhydroformamidobenzylalkohol (Goldschmidt) 543.
Anhydrohomocamphoronsäure (Lapworth u. Chapman) 766.
Anhydronitroaminobenzylalkohol (Meyer u. Rohmer) 539.
Anhydropachyrhizid (Van Sillevoldt) 208.
Anhydrotriacetondibenzamidin (Traube u. Schwarz) 29.
Anhydrotriacetondiguanidin (Traube u. Schwarz) 29.
Anil (Auwers u. Mayer) 16; (Auwers u. Schleicher) 17. — fumaroides (Auwers u. Mayer) 17.
Anilide (Chattaway, Orton u. Hurtley) 289.
Anilinodiisopropylbernsteinsäure (Bone u. Sprankling) 1206.
Anilidoisopropylbernsteinsäure (Bone u. Sprankling) 1205.
Anilidokohlensäurederivat des Methylketols (Walther u. Clemen) 1159.
Anilidophenylessigsäure (Henze) 134.
Anilidopropylbernsteinsäure (Bone und Sprankling) 1205.
Anilíminocarbaminthioglykolsäure (Harries u. Klamt) 1130.
Anilin, Bildung aus Nitrobenzol (Abelous u. Gérard) 659. — Doppelhaloide mit Antimon (Higbee) 720. — Einw. auf Ketonsäuren (Klobb) 1289. — Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533. — quaternäre Ammoniumverbb. (E. Fischer u. Windaus) 541. — Tellurate (Lenher) 945.
Anilinantimonjodid (Higbee) 720.
Anilinazodiacetbernsteinsäurediäthylester (Stolz) 547.
Anilinazomethylphenylpyrazolon (Bülow) 464.
Anilinchlorhydrat (Fenner u. Tafel) 136.
Anilinoembeliasäure (Heffter u. Feuerstein) 606.
Anilinoessigsäure (Vorländer u. v. Schilling) 662.
Anilinoindamine (Hardin) 1227.
Anilinzinnbromür (Richardson u. Adams) 282.
Anilsäure (Auwers u. Mayer) 16; (Auwers u. Schleicher) 17.
Aniodol 1209.
Anisaldehyd, Darst. (Labbé) 255.
Anisidin (Van Dam) 256. — Einw. v. Jodmethyl (Diepolder) 292.
Anisidinharnstoff (Ransom) 415.
Anisidinphenylharnstoff (Ransom) 415.
Anisnitril (Henry) 130. 200.
Anisol (Scholl u. Nörr) 1095.
Anisolanisoylharnstoff (Van Dam) 257.
Anisoin (Orndorff u. Morton) 904.
Anisoylamid (Van Dam) 256.
Anisylallylharnstoff (Menne) 806.
Anisylanthranilsäure (Pschorr u. Wolfes) 124.
Anisylcampher (Haller u. Müller) 297.
Anisylidencampher (Haller) 813.
Anisylpropylenharnstoff (Menne) 806.
Aërobakter (Beijerinck) 1034.
Anstrich auf Al (Nauhardt) 700*. — flüssiger oder halbfl. (Baker) 840*.
Anstrichmasse für Schiffböden (Alexander) 840.
Anthracen, Brechungsvermögen (Chilesotti) 797.
Anthracenreihe, Farbstoffe (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1080*.
Anthracensäurebraun (Reverdin) 1047. — W u. S (Reverdin) 1311.
Anthrachinon, Darst. von Bromderivv. (Farbenfabriken etc.) 1176*. — Konden. mit Resorcin (Deichler) 1212*.
Anthrachinonsulfosäuren (Farbwerke) 741*.

Anthracide aus der Silurformation Mittelböhmens (Eichleiter) 624.
Anthracitkohle, Best. der flüchtigen brennbaren Substanz (Meade u. Attix) 372.
Anthraflavinsäure (Farbwerke) 741*.
Anthraglucorhamnin (Eichengrün) 143.
Anthraglucorheïn (Eichengrün) 143.
Anthraglucosagradin (Eichengrün) 143.
Anthraglucosennin (Eichengrün) 143.
Anthranilphenylessigsäure (Henze) 134.
Anthranilsäure (Hentschel) 350. — Darst. (Preufs u. Binz) 1098.
Anthranilsäureester (Bredt u. Hof) 422.
Anthranilsäuremethylester (Schimmel & Co.) 906. — Vork. im Jasminöl (Hesse) 728. 824.
Anthraphenone (Perrier) 976.
Anthrapurpurin (Farbwerke) 742*.
Anthrarufinsulfosäure (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1178*.
Antiäthylin (Broca, Sabelier u. Thibault) 619.
Antifebrin, Nachw. im Antipyrin (Raikow u. Schtarbanow) 999.
Antiheroin 1301.
Antimoniate (Delacroix) 244.
Antimonide der Alkalien, Darst. (Lebeau) 650.
Antimonsäuren (Delacroix) 244.
Antimontrichlorid in d. Kryoskopie (Tolloczko) 390.
Antipyreticum compositum (Eichengrün) 145.
Antipyrin, Einw. von Jod (Bougault) 507. — neue Halogenquecksilberderivv. (Ville u. Aster) 1295. — Prüfung (Raikow u. Schtarbanow) 999. — Rkk. (Hoffmann) 519. — Verb. mit $HgCl_2$ (Ville u. Aster) 914.
Antipyrinsalicylate, metallische (Bourgeois) 201.
Antiscabin (Eichengrün) 145.
Antiseptische Gaze (Debuchy) 355.
Antitussin 354.
Apigenin (Perkin) 669. 1027.
Apigeninmethylester (Perkin) 669.
Apigetrin (Perkin) 669.
Apiin (Perkin) 669. 1027.
Apiolsäure (Bignami u. Testoni) 975.
Apios tubersosa, Zus. (Brighetti) 914.
Aplysien, Verdauung der Kohlehydrate (Röhmann) 50.
Apochinen (Koenigs) 474.
Apocinchen (Koenigs) 474. 475.
Apocinchenoxysäure (Koenigs) 476.
Apparate a. geschmolzenem Quarz (Gautier) 1121. — neue (Witt) 1. — zum Trocknen, Destillieren u. Abkühlen (Knopf) 790*.
Arabinonbromphenylosazon (Neuberg) 105.
Arabinose, Abbau (Wohl) 329. — aus Traganth (Widtsoe u. Tollens) 405.
Arabinosebenzylphenylhydrazon (Ruff und Ollendorff) 19.
Arabinosecarbonsäurelakton (Clowes und Tollens) 455.
Arabinosephenylosazon (Neuberg) 105.
Arabinosoxim (Wohl) 329.
Arabonsäure (Clowes u. Tollens) 456.
Arfvedsonit (Lacroix) 1238.
Argentammonium (Berthelot u. Delépine) 278.
Arginin, Konst. (Schulze u. Winterstein) 20.
Argon, Durchgang d. Elektrizität (Strutt) 747; durch dünne Häute von Kautschuk (Rayleigh) 712. — Effusionsgeschwindigkeit (Donnan) 1190. — Löslichkeit im W. (Estreicher) 276. — Rkk. mit den Quecksilberalkylverbb. (Berthelot) 277. — Spektrum (Nasini, Anderlini u. Salvadori) 844. — Verbb. (Berthelot) 277. — Zähigkeit (Rayleigh) 752.
Argonin (Merck) 684.
Aromatin (Eichengrün) 144.
Aromatische Kohlenwasserstoffe, Refraktions- u. magnetisches Rotationsvermögen (Perkin) 273. 797.
Arsen, Ausscheidung und Ursprung bei Tieren (Gautier) 1134. — Best. in Metallen u. Legierungen (Hollard u. Bertiaux) 1244; sehr geringer Mengen in d. Organen (Gautier) 225. — Dauer der Ausscheidung (Scherbatscheff) 1040. — Entfernung aus Röstgasen (Ver. chemischer Fabriken) 1119*. — eine NO-Verb. des Phosphors (Fittica) 1198. — Nachw. auf biolog. Wege (Abel u. Buttenberg) 428. — neues Sulfid (Scott) 844. 1198. — Verbreitung, Ausscheidung und Ursprung bei Tieren (Gautier) 675. — Verwachsungen mit Arsenblüte (Mügge) 310.
Arsenate, natürl., Zus. (Hartley) 568.
Arsenblüte, Verwachsungen mit Arsen (Mügge) 310.
Arsenbrechweinstein (Baudran) 964.
Arsenduodeciwolframsäure (Kehrmann u. Rüttimann) 99.
Arsenide der Alkalien, Darst. (Lebeau) 650. 1010.
Arsenik, normales Vork. bei d. Tieren (Gautier) 210. 353.
Arsenluteowolframsäure (Kehrmann und Rüttimann) 99.
Arsycodile 216.
Artemisin 871.
Arylhydrazine, asymmetrisch alkylierte, Einw. v. Nitrosoarylen (Bamberger und Stiegelmann) 380.
Arylhydroxylamine, Einw. v. Diazomethan (Bamberger u. Tschirner) 971; der Alkalien (Bamberger u. Brody) 542; von Formaldehyd (Bamberger) 969. — O-aktivierende Wirkung (Bamberger) 1281.
Aryliminocarbaminothioglykolsäuren (Harries u. Klamt) 1130.

Amylocellulose (Syniewski) 19.
Amylodextrine (Syniewski) 20.
Amylogen (Syniewski) 20.
Amylose (Syniewski) 19.
Amylxanthogensaures Natrium in der Analyse (Grassini) 922.
Amyrol (v. Soden) 858.
Anämin (Eichengrün) 145.
Anagyrin (Schmidt) 1162; (Klostermann) 1163; (Litterscheid) 1163.
Anagyrisalkaloide (Schmidt) 1162.
Analcim, Einw. von AmCl (Clarke u. Steiger) 566; von Chlorammonium (Clarke u. Steiger) 566.
Analgesinum coffeïnocitricum (Eichengrün) 145.
Analyse, mikrochem. (Pozzi-Escott) 61. 224. — der Schwefelammoniumgruppe, abgeänderter Gang (Jean) 1104.
Anatas von der Piatta grande (Brugnatelli) 920.
Ancylit (Mauzelius) 1804.
Andesit (Washington) 570.
Anethol (Orndorff u. Morton) 903.
Anheizstoff, künstl. (Bandrowski) 157*.
Anhydride, gemischte, der acyklischen u. cyklischen Säuren (Béhal) 505. 535.
Anhydrit, erstes Vork. in Sachsen (Bergt) 624. — Hydrierung (Zunino) 1287. — marine Bildung (Vater) 1077.
Anhydritlagerstätten in d. Umgebung v. Oulx (Colomba) 810.
Anhydrodiacetonbenzamidin (Traube u. Schwarz) 29.
Anhydrodiacetonguanidin (Traube und Schwarz) 28.
Anhydrodiacetonharnstoff (Traube u. Lorenz) 27.
Anhydrodiacetonphenylguanidin (Traube u. Schall) 27.
Anhydrodiacetonphenylharnstoff (Traube u. Schall) 27.
Anhydroformaldehydtoluylendiamin (Ullmann u. Naef) 980.
Anhydroformamidobenzylalkohol (Goldschmidt) 543.
Anhydrohomocamphoronsäure (Lapworth u. Chapman) 766.
Anhydronitroaminobenzylalkohol (Meyer u. Rohmer) 539.
Anhydropachyrhizid (Van Sillevoldt) 208.
Anhydrotriacetondibenzamidin (Traube u. Schwarz) 29.
Anhydrotriacetondiguanidin (Traube u. Schwarz) 29.
Anil (Auwers u. Mayer) 16; (Auwers u. Schleicher) 17. — fumaroides (Auwers u. Mayer) 17.
Anilide (Chattaway, Orton u. Hurtley) 289.
Anilinodiisopropylbernsteinsäure (Bone u. Sprankling) 1206.
Anilidoisopropylbernsteinsäure (Bone u. Sprankling) 1205.
Anilidokohlensäurederivat des Methylketols (Walther u. Clemen) 1159.
Anilidophenylessigsäure (Henze) 134.
Anilidopropylbernsteinsäure (Bone und Sprankling) 1205.
Aniliminocarbaminthioglykolsäure (Harries u. Klamt) 1130.
Anilin, Bildung aus Nitrobenzol (Abelous u. Gérard) 659. — Doppelhaloide mit Antimon (Higbee) 720. — Einw. auf Ketonsäuren (Klobb) 1289. — Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533. — quaternäre Ammoniumverbb. (E. Fischer u. Windaus) 541. — Tellurate (Lenher) 945.
Anilinantimonjodid (Higbee) 720.
Anilinazodiacetbernsteinsäurediäthylester (Stolz) 547.
Anilinazomethylphenylpyrazolon (Bülow) 464.
Anilinchlorhydrat (Fenner u. Tafel) 136.
Anilinoembeliasäure (Heffter u. Feuerstein) 606.
Anilinoessigsäure (Vorländer u. v. Schilling) 662.
Anilinoindamine (Hardin) 1227.
Anilinzinnbromür (Richardson u. Adams) 282.
Anilsäure (Auwers u. Mayer) 16; (Auwers u. Schleicher) 17.
Aniodol 1209.
Anisaldehyd, Darst. (Labbé) 255.
Anisidin (Van Dam) 256. — Einw. v. Jodmethyl (Diepolder) 292.
Anisidinharnstoff (Ransom) 415.
Anisidinphenylharnstoff (Ransom) 415.
Anisnitril (Henry) 130. 200.
Anisol (Scholl u. Nörr) 1095.
Anisolanisoylharnstoff (Van Dam) 257.
Anisoin (Orndorff u. Morton) 904.
Anisoylamid (Van Dam) 256.
Anisylallylharnstoff (Menne) 806.
Anisylanthranilsäure (Pschorr u. Wolfes) 124.
Anisylcampher (Haller u. Müller) 297.
Anisylidencampher (Haller) 813.
Anisylpropylenharnstoff (Menne) 806.
Aërobakter (Beijerinck) 1034.
Anstrich auf Al (Nauhardt) 700*. — flüssiger oder halbfl. (Baker) 840*.
Anstrichmasse für Schiffböden (Alexander) 840.
Anthracen, Brechungsvermögen (Chilesotti) 797.
Anthracenreihe, Farbstoffe (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1080*.
Anthracensäurebraun (Reverdin) 1047. — W u. S (Reverdin) 1311.
Anthrachinon, Darst. von Bromderivv (Farbenfabriken etc.) 1176*. — Kondens. mit Resorcin (Deichler) 1212*.
Anthrachinonsulfosäuren (Farbwerke) 741*.

.nthracide aus der Silurformation Mittelböhmens (Eichleiter) 624.
.nthracitkohle, Best. der flüchtigen brennbaren Substanz (Meade u. Attix) 372.
.nthraflavinsäure (Farbwerke) 741*.
.nthraglucorhamnin (Eichengrün) 143.
.nthraglucorheïn (Eichengrün) 143.
.nthraglucosagradin (Eichengrün) 143.
.nthraglucosennin (Eichengrün) 143.
.nthranilphenylessigsäure (Henze) 184.
.nthranilsäure (Hentschel) 350. — Darst. (Preufs u. Binz) 1098.
.nthranilsäureester (Bredt u. Hof) 422.
.nthranilsäuremethylester (Schimmel & Co.) 906. — Vork. im Jasminöl (Hesse) 728. 824.
.nthraphenone (Perrier) 976.
nthrapurpurin (Farbwerke) 742*.
nthrarufinsulfosäure (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1178*.
ntiäthylin (Broca, Sabelier u. Thibault) 619.
ntifebrin, Nachw. im Antipyrin (Raikow u. Schtarbanow) 999.
ntiheroin 1301.
ntimoniate (Delacroix) 244.
ntimonide der Alkalien, Darst. (Lebeau) 650.
ntimonsäuren (Delacroix) 244.
ntimontrichlorid in d. Kryoskopie (Tolloczko) 390.
ntipyreticum compositum (Eichengrün) 145.
ntipyrin, Einw. von Jod (Bougault) 507. — neue Halogenquecksilberderivv. (Ville u. Aster) 1295. — Prüfung (Raikow u. Schtarbanow) 999. — Rkk. (Hoffmann) 519. — Verb. mit $HgCl_2$ (Ville u. Aster) 914.
ntipyrinsalicylate, metallische (Bourgeois) 201.
ntiscabin (Eichengrün) 145.
ntiseptische Gaze (Debuchy) 355.
ntitussin 354.
pigenin (Perkin) 669. 1027.
pigeninmethylester (Perkin) 669.
pigetrin (Perkin) 669.
piin (Perkin) 669. 1027.
piolsäure (Bignami u. Testoni) 975.
pios tuberosa, Zus. (Brighetti) 914.
plysien, Verdauung der Kohlehydrate (Röhmann) 50.
pochinen (Koenigs) 474.
pocinchen (Koenigs) 474. 475.
pocinchenoxysäure (Koenigs) 476.
pparate a. geschmolzenem Quarz (Gautier) 1121. — neue (Witt) 1. — zum Trocknen, Destillieren u. Abkühlen (Knopf) 790*.
rabinonbromphenylosazon (Neuberg) 105.
rabinose, Abbau (Wohl) 329. — aus Traganth (Widtsoe u. Tollens) 405.
Arabinosebenzylphenylhydrazon (Ruff und Ollendorff) 19.
Arabinosecarbonsäurelakton (Clowes und Tollens) 455.
Arabinosephenylosazon (Neuberg) 105.
Arabinosoxim (Wohl) 329.
Arabonsäure (Clowes u. Tollens) 456.
Arfvedsonit (Lacroix) 1238.
Argentammonium (Berthelot u. Delépine) 278.
Arginin, Konst. (Schulze u. Winterstein) 20.
Argon, Durchgang d. Elektrizität (Strutt) 747; durch dünne Häute von Kautschuk (Rayleigh) 712. — Effusionsgeschwindigkeit (Donnan) 1190. — Löslichkeit im W. (Estreicher) 276. — Rkk. mit den Quecksilberalkylverbb. (Berthelot) 277. — Spektrum (Nasini, Anderlini u. Salvadori) 844. — Verbb. (Berthelot) 277. — Zähigkeit (Rayleigh) 752.
Argonin (Merck) 684.
Aromatin (Eichengrün) 144.
Aromatische Kohlenwasserstoffe, Refraktions- u. magnetisches Rotationsvermögen (Perkin) 273. 797.
Arsen, Ausscheidung und Ursprung bei Tieren (Gautier) 1184. — Best. in Metallen u. Legierungen (Hollard u. Bertiaux) 1244; sehr geringer Mengen in d. Organen (Gautier) 225. — Dauer der Ausscheidung (Scherbatscheff) 1040. — Entfernung aus Röstgasen (Ver. chemischer Fabriken) 1119*. — eine NO-Verb. des Phosphors (Fittica) 1198. — Nachw. auf biolog. Wege (Abel u. Buttenberg) 428. — neues Sulfid (Scott) 844. 1198. — Verbreitung, Ausscheidung und Ursprung bei Tieren (Gautier) 675. — Verwachsungen mit Arsenblüte (Mügge) 310.
Arsenate, natürl., Zus. (Hartley) 568.
Arsenblüte, Verwachsungen mit Arsen (Mügge) 310.
Arsenbrechweinstein (Baudran) 964.
Arsenduodeciwolframsäure (Kehrmann u. Rüttimann) 99.
Arsenide der Alkalien, Darst. (Lebeau) 650. 1010.
Arsenik, normales Vork. bei d. Tieren (Gautier) 210. 853.
Arsenluteowolframsäure (Kehrmann und Rüttimann) 99.
Arsgcodile 216.
Artemisin 871.
Arylhydrazine, asymmetrisch alkylierte, Einw. v. Nitrosoarylen (Bamberger und Stiegelmann) 330.
Arylhydroxylamine, Einw. v. Diazomethan (Bamberger u. Tschirner) 971; der Alkalien (Bamberger u. Brody) 542; von Formaldehyd (Bamberger) 969. — O-aktivierende Wirkung (Bamberger) 1281.
Aryliminocarbaminothioglykolsäuren (Harries u. Klamt) 1130.

Benzolazonaphtol (Farmer und Hantzsch) 111.
Benzolazonaphtol (Möhlau u. Strohbach) 864.
Benzolazonitrophenol (Hewitt) 179. 332.
Benzolazooxybenzalacetophenon (Borsche) 1289.
Benzolazooxybenzaldehyd (Borsche) 1288.
Benzolazophenol, Bromierung (Hewitt und Aston) 1095. 1219.
Benzolazosalicylaldehyd (Borsche) 1288.
Benzolazosalicylidenanilin (Borsche) 1289.
Benzoldichlorsulfonsäureanhydrid (Bourgeois) 253.
Benzoldioxim, Doppelverbb. (Petrenko-Kritschenko u. Kosanezky) 974.
Benzoldisazomethylphenylpyrazolon (Bülow) 464.
Benzolhexachlorid (Scholl u. Nörr) 850.
Benzolkern, Abspaltung v. Halogenen (Klages u. Liecke) 1125.
Benzolkohlenwasserstoffe, Einw. v. Bromcyan u. $AlCl_3$ (Scholl u. Nörr) 1094.
Benzolmonodimetaphosphorsäure (Giran) 176.
Benzolstearolsulfosäure (Twitchell) 595.
Benzolsulfoäthylamid (Duden) 664.
Benzolsulfocamphenamid (Duden) 664.
Benzolsulfocamphylamid (Duden) 664.
Benzolsulfodihydrocarvylamid (Willstätter u. Lessing) 665.
Benzosulfodihydroeucarvylamid (Willstätter u. Lessing) 665.
Benzolsulfodimethylamid (Marckwald u. v. Droste-Hülshoff) 524*.
Benzolsulfoheptylamid (Duden) 664.
Benzolsulfoheptylamide (Marckwald) 287.
Benzolsulfonanisidin (Diepolder) 291.
Benzolsulfonmethylanisidin (Diepolder) 291.
Benzoltridimetaphosphorsäure (Giran) 176.
Benzonitril (v. Pechmann) 763; (Scholl u. Nörr) 1095. — Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533. — Verseifung (Rabaut) 257.
Benzophenon, Allotropie (de Coninck) 340. — Löslichkeit (Derrien) 814. — Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533.
Benzophenonpentacarbonsäure (Weiler) 538.
Benzostearinsäureanhydrid (Béhal) 505.
Benzoyläthyläther (Lander) 454.
Benzoylamarin (Japp u. Moir) 1224.
Benzoylamidochinolin (Knueppel) 261.
Benzoylaminoisobutyldimethylphenyldihydropyrimidin (Traube u. Schwarz) 28. 29.
Benzoylaminophenolnitrobenzoat (Ransom) 414.
Benzoylaminouracil (Berend u. Grünwald) 21.
Benzoylbenzimidoester (Wheeler u. Atwater) 720.
Benzoylbenzoësäure, Tautomerie (Haller u. Guyot) 260.
Benzoylbenzolazothymol (Mac Pherson) 31.
Benzoylbenzyldiphenyläthylendiamin (Japp u. Moir) 202. 1224.
Benzoylcarbonylaminophenyl (Ransom 414.
Benzoylchlorbenzhydroxamsäure (Van Raalte) 178.
Benzoylcyanid, Oxim (Sachs) 968.
Benzoyldibenzyldiphenyläthylendiamin (Japp u. Moir) 134.
Benzoyldibenzylphenyläthylendiamin (Japp u. Moir) 202.
Benzoyldihydroisolauronamin (Blanc) 34[illegible].
Benzoyldimethyldiphenyläthylendiamin (Japp u. Moir) 135.
Benzoylformylchloridoxim (Biddle) 174.
Benzoylfurfuran (Marquis) 299.
Benzoylfurfuranoxim (Marquis) 299.
Benzoylhexahydrobenzylamincarbonsäure (Einhorn u. Ladisch) 419.
Benzoylimidogruppe, Funktionen (Smith 422.
Benzoylisonitrosoguajakol (Bridge u. Morgan) 293.
Benzoylmethylaminophenol (Ransom) 415.
Benzoylmethyltriacetonalkamin (Chem. Fabr. a. Aktien) 1082*.
Benzoylmonobromisonitrosoguajakol (Bridge u. Morgan) 294.
Benzoylmorphenol (Vongerichten) 610.
Benzoyloxyazobenzol (Mac Pherson) 31.
Benzoyloxynaphtindolchinoncarbonsäureäthylester (Liebermann) 667.
Benzoyloxyphenylmethylurethan (Ransom 415.
Benzoyloxyphenylurethan (Ransom) 414.
Benzoylperoxyd (Vanino u. Uhlfelder) 10[illegible]
Benzoylphenylacetylen (Moureu u. Delange 1290.
Benzoylphenyldithiocarbazinsäuremethylester (Busch u. Lingenbrink) 112[illegible].
Benzoylphenylhydrazinsulfosäure (Fischer u. Schiefs) 853.
Benzoylphenylhydrazintrichlorchinon (Mac Pherson u. Fischer) 902.
Benzoylpinenonoxim (Genvresse) 102[illegible].
Benzoyltetrahydrochinaldin (Pope u. Peachey) 203.
Benzoyltetrahydronaphtylamin (Pope u. Harvey) 863.
Benzoyltetrahydrotoluchinaldin (Pope u. Rich) 204.
Benzoyltropin (Chem. Fabr. a. Aktien 1082*.
Benzoyltyrosin (Fischer) 341.
Benzoylwasserstoffsuperoxyd (Baeyer u. Villiger) 1022.
Benzsynaldoxim, molekulare Schwingungen (Hartley u. Dobbie) 750. 1062.
Benzylalkohol, Einw. von Methylen[illegible] (Delépine) 249.
Benzylamin (Kishner) 958.
Benzylamincarbonsäuren, hydrierte (Einhorn) 418. — Reduktion (Einhorn u. Ladisch) 417. 418.

enzylamylamin (Einhorn u. Pfeiffer) 420.
enzylanilin (Wedekind) 594; (Traube u. Wedelstädt) 1277.
enzylanthranilsäure (Henze) 134.
enzylbenzolazonaphtol (Mac Pherson) 32.
enzylbiguanid (Beutel) 851.
enzylcampher (Haller u. Müller) 297. — Mol.-Vol. (Haller u. Müller) 506.
enzylcyanid, Einw. v. Aldehyden (Walther u. Wetslich) 909. — Kondensation mit Fumarsäureester (Henze) 974.
enzyldimethylolchinaldin (Königs) 301.
enzyldiphenyläthylendiamin (Japp u. Moir) 202.
enzylformal (Delépine) 249.
enzylformhydroxamsäure (Biddle) 173.
enzylidenaminodiphenylguanidin (Busch u. Bauer) 1074.
enzylidenaminoditolylguanidin (Busch u. Bauer) 1075.
enzylidenbisphenylmethylpyrazolon (Fichter, Enzenauer u. Uellenberg) 671.
Benzylidenbornylamin (Forster) 198.
Benzylidencampher (Haller) 813. — Mol.-Vol. (Haller u. Müller) 506. — racemischer, Spaltung (Minguin) 663.
Benzylidenchinylhydrazon (Knueppel) 261.
Benzylidendichinaldin (Königs) 301.
Benzylidendihydroisocampher (Rimini) 857.
Benzylidendilepidin (Königs) 301.
Benzylidendimononitromethylketol (Walther u. Clemen) 1159.
Benzylideninden (Thiele) 976.
Benzylidennaphtylhydrazon (Fichter und Schiefs) 853.
Benzylidentetrahydronaphtylamin (Pope u. Harvey) 862.
Benzylisamylamin (Einhorn u. Pfeiffer) 420.
Benzylisuretin (Biddle) 173.
Benzylmethylollepidin (Königs) 301.
Benzylmonomethylolchinaldin (Königs) 301.
Benzyloximidoameisenäthyläther (Biddle) 174.
Benzyloximidodiacetyloxyd (Biddle) 174.
Benzyloximidoformylacetyloxyd (Biddle) 174.
Benzyloximidoformylbenzoyloxyd (Biddle) 174.
Benzyloxycyancrotonsäureester (Haller) 1269.
Benzyloxynaphtindolchinon (Liebermann) 667.
Benzylphenylallylmethylammoniumjodid (Pope u. Peachey) 26.
Benzylphenylhydrazin (Ruff und Ollendorf) 19.
Benzylphenylhydrazon (Ruff) 330.
Benzylphtalimid (Gabriel u. Colman) 1019.
Benzylsalicylimid (Delépine) 123.
Benzylschwefelsäure (Delépine) 101. 249.
Benzylsenföl, Wirkung auf das Wachstum des Kahmpilzes (Beijerinck) 562.
Berberin, naphtalinthiosulfonsaures (Tröger u. Linde) 612. — toluolthiosulfonsaures (Tröger u. Linde) 611.
Bergamottöl, Entstehen d. Terpenbestandteile (Charabot) 260.
Bergteer von Karlstein, Kuchelbad u. Přidoli (Eichleiter) 624.
Bernsteinsäure (Bénech) 1018; (Dains) 1128. — acidimetr. Wert (Massol) 535. — Derivv. (Auwers u. Meyer) 16.
Bernsteinsäuren, alkylsubstituierte (Bose u. Sprankling) 1205.
Bernsteinsäureester, Kondensation mit cyklischen Ketonen (Stobbe) 104.
Berylliumäpfelsaure Salze (Rosenheim u. Itzig) 171.
Berylliummalate (Rosenheim u. Itzig) 171.
Berylliumtartrate (Rosenheim u. Itzig) 170.
Berylliumtraubensaure Salze (Rosenheim u. Itzig) 171.
Berylliumweinsaure Salze (Rosenheim u. Itzig) 170.
Betaeucaïn (Eichengrün) 144.
Betulin, Darst. durch Sublimation (Wheeler) 353.
Betulol (Fougera & Co.) 619.
Biazolreihe (Busch) 1160.
Bienenwachs, Fälschung (Mansfeld) 564.
Bier, Abziehen (Kersten) 1008*. — flüchtige SS. (Spaeth) 377.
Bierbrauerei, Maischebereitung (D. Kapital-Versorg.-Bank) 1050*.
Bierwürze, Messen u. Registrieren d. Vol. u. d. Saccharometergrade (Schwackhöfer) 74*.
Bild, latentes, Natur (Luther) 440.
Bilder, mehrfarbige auf Glas etc. (Frankl & Co.) 1054*.
Biunit (Prior u. Spencer) 485.
Biognetisches Grundgesetz (v. Bunge) 51.
Bioguajakol (Eichengrün) 143.
Bios (Eichengrün) 145.
Birnenamündung (Pszczolka) 1143*.
Bisäthylazimethylen (Franke) 426.
Bisdiazoessigester (Hantzsch u. Silberrad) 459.
Bisdiazoessigsäure (Hantzsch u. Silberrad) 457.
Bisdiazomethan (Hantzsch u. Silberrad) 457.
Bisdiazomethantetracarbonsäure (Hantzsch u. Silberrad) 458.
Bisisonitrosocyklopentadiën (Thiele) 808.
Bisisopropylazimethylen, Umlagerung in ein Pyrazolinderiv. (Franke) 425.
Bisnitrosoketohexamethylencarbonsäureäthylester (Dieckmann) 715.
Bisnitrosoketoncarbonsäureester (Dieckmann) 713.
Bisnitrosoketopentamethylencarbonsäureester (Dieckmann) 715.
Bisnitrosomethylketopentamethylencarbonsäureester (Dieckmann u. Groeneveld) 716
Bisnormalamylazimethylen (Franke) 426.
Bispulegon (Harries u. Roeder) 197.

Bittermandelölgrün (Hantzsch) 908.
Bitumen v. Libollo (Gomes) 314.
Bitumina, Destillationsrückstände (Holde) 440.
Bituminöse Massen, Widerstandsfähigmachen (Pötzsch) 936*.
Blattmetall, Aufrollen (Coe) 382*.
Blattmetalle, Herst. (Pharm. Inst. L. W. Gans) 575*.
Blausäure d. Samen d. Gattung Vicia (Bruyning jr. u. Van Haarst) 208.
Blausäuresesquichlorhydrat (Farbenfabriken) 239*.
Blei, Best. auf trocknem Wege (Flath) 998. — elektrolyt. Best. (Marie) 1038. — Trennung von Wismut (Clark) 629.
Bleiakkumulator (Mugdan) 147. — Temperaturkoeffizienten (Dolezalek) 1189. — Siehe: Akkumulator.
Bleichen, Beizen u. Färben (Venter) 1053*. — durch Dämpfen (Koechlin) 151. — von Geweben in Stücken (Sumner und Hadfield) 1052*. — d. pflanzlichen Faser mit Wasserstoffsuperoxyd (Koechlin) 152.
Bleichflüssigkeiten, elektrolytische Darst. (Foerster) 152.
Bleichlorat, Zers. (Sodean) 1091.
Bleichromat, elektrolytische Gewinnung (Luckow) 77*.
Bleichverfahren mittels schwefligsauren Kalk (Koechlin) 152.
Bleierz-Restmethode (v. Ernst) 234.
Bleifritten (Rix) 1043.
Bleiglätte, Reduktion (Bischof) 934*.
Bleihaltige Trillerpfeifen, Schädlichkeit (Beythin) 1169.
Bleirhodanid (Rosenheim u. Cohn) 1125.
Bleisalze, Unterscheidung durch Na-Hyposulfit (Girard) 691.
Bleiselenide u. -chlorselenide (Fonzes-Diacon) 1201.
Bleisulfat, elektrolyt. Gewinnung (Luckow) 77*.
Bleisuperoxyd, Einw. v. H_2S (Vanino u. Hauser) 755. — elektrolyt. Gewinnung (Luckow) 77*.
Bleiweifs, elektrolyt. Gewinnung (Luckow) 77*.
Blut, Alkalescenz (Pergami) 49. — Alkalescenzbestimmungen (Kladík) 774. — Best. zweier Farbstoffe (Hüfner) 512; Best. d. reduzierenden Kraft (Rosin) 48. — Bindungsverhältnisse d. Sauerstoffs (Loewy) 49. — chem. Veränderung nach Fütterung mit Ammoniumsulfat (Rumpf u. Schumm) 1082. — elektrische Leitfähigkeit (Oker-Blom) 481. — menschliches, Färbekraft u. Eisengehalt (Rosin u. Jellinek) 774. — Spektroskopie (Arnold) 306. — spektroskopischer Nachweis (Ipsen) 688. — spezifische Wärme (Bordier; Berthelot) 869. — d. Wirbeltiere, mikrokrystall. Verhalten (Kobert) 773. — Zusammensetzung nach Kochsalzinfusion (Magnus) 1036.
Blutalkaleszenz, Einflufs auf den Kreislauf (Munk) 676.
Blutbildung, Beziehung des Eisens (Abderhalden) 1134.
Bluteiweifs, Entfärbung (Moessinger) 497*.
Blutmelasse, Fütterungsvers. (Lilienthal) 1235.
Boden, siehe: Ackererde. — von Reden (Lechartier) 1237.
Bodenarten, schwedische, mechanische Zus. (Vesterberg) 357.
Bodenbakterien, Massenkulturen (Caron) 80*.
Bodenbeschaffenheit der Provinz Bari (d'Addiego) 988.
Böden d. Limane u. d. Schwarzen Meeres (Jejunow) 778. — Prüfung wegen Anw. käuflicher Düngemittel (Weber) 369.
Bohnen, Fälschung (Mansfeld) 564.
Borate (Ouvrard) 454. — der Mg-Reihe (Ouvrard) 582.
Borbrechweinstein (Baudran) 964.
Borneol (Semmler) 856. — Mol.-Vol. (Haller u. Müller) 506.
Borneolhydrocamphen (Semmler) 856.
Borneolnatrium, Rkk. mit arom. Aldehyden (Haller) 813.
Bornylamin, Derivv. (Forster) 198.
Bornylchlorid (Semmler) 856.
Bornylhydroxylamin (Forster) 544.
Borsäure, Best. in Fleischkonserven (Beythien und Hempel) 63. — hygienische Wirkung (Liebreich) 680. — mafsanalyt. Best. (Fischer) 515. — Nachw. in Boraten (Borntraeger) 1140. — saure Ester (Wohl u. Neuberg) 102. — Trennung v. Borax (Beythien u. Hempel) 64. — volum. Best. (Stöck) 734. — Wirkung d. fortgesetzten Gebrauches kleiner Mengen (Liebreich) 616.
Borsäureanhydride (Zulkowski) 1041.
Borsäuredioxypropionacetatester (Wohl u. Neuberg) 103.
Borsyl (Merck) 684.
Bortriweinsäure (Baudran) 965.
Boulangerit (Guillemain) 57.
Bournonit (Guillemain) 57.
Bovinin (Eichengrün) 144.
Bovos (Eichengrün) 145.
Branntweine, Fälschung (Mansfeld) 563.
Brasilin (Gilbody u. Perkin jr.) 293; (Gilbody, Perkin jr. u. Yates) 1292. — Koss. (Kostanecki u. Feuerstein) 133. 605.
Brassidinsäure, Isomerisationsverhältnisse (Albitzky) 757.
Brechung, siehe: Refraktion.
Brechungsexponenten d. Metalle (Van Aubel) 161.
Brechungsvermögen aromat. KW-stoffe (Perkin) 797. — Best. (Zeifs) 75*. — v. KW-stoffen (Chilesotti) 797.

Brechweinstein, Einw. v. Natriumthiosulfat (Faktor) 1211.
Brechweinsteine (Prunier) 717; (Baudran) 963.
Brennöle, Erhöhung d. Leuchtkraft (Eckstein) 1147*.
Brennofen der keramischen Industrie (Schleich) 156*. — mit mehreren Muffeln (Berthelier) 156*.
Brennstoff, künstlicher (Bandrowski) 157*; (Corning) 1005*. — Best. des Brennwertes (Magnanini u. Zunino) 1249. — fl., Vergaser (Beutner) 447*.
Brenz-, siehe: Pyro-.
Brenzkatechin, Einw. von Pikrylchlorid (Hillyer) 723.
Brenzkatechinkohlensäurebenzylisamylamid (Einhorn u. Pfeiffer) 420.
Brenzschleimsäureanilid (Marquis) 299.
Brenztraubensäure (Hofer) 801.
Brenztraubensäurechinylhydrazon (Knueppel) 261.
Brenztraubensäureheptylhydrazon (Kishner) 653.
Brenztraubensäureoktylhydrazon (Kishner) 653.
Brenzweinsäure, Derivv. (Meerburg) 169. 757.
Brenzweinsäuredimethylamid (Meerburg) 169.
Brenzweinsäuremethylamid (Meerburg) 169.
Brikettpressen (Wiesner u. Bruder) 1004*.
Brillantgrünleukohydrat (Hantzsch u. Osswald) 595.
Brillantechtrot G (Kohner) 912.
Brillantsäuregrün 6 B (Reverdin) 1311.
Brillantwalkgrün (Reverdin) 1047.
Britholith (Winther) 1307.
Brom, DD. bei hohen Temperaturen (Perman und Atkinson) 581. 1155. — Gewinnung (Salzbergwerk Neu-Stafsfurt) 445*. — Spektrum (Eder u. Valenta) 453.
Bromacetanilid (Chattaway u. Orton) 288.
Bromacetessigester (Behrend u. Schreiber) 536.
Bromadditionszahl, Best. (Mac Ilhiney) 377.
Bromäthenyldiphenylamidin (v. Pechmann u. Ansel) 764.
Bromäthenylditolylamidin (v. Pechmann u. Ansel) 764.
Bromäthoxynaphtalin (Davis) 349.
Bromäthylamin (Menne) 804.
Bromäthylisopropylessigester (Crossley u. Le Sueur) 326.
Bromäthylphenylharnstoff (Menne) 804
Bromamine, Einw. von Ag_2O u. Hydroxylamin (Kishner) 653.
Bromaminocrotonsäureester (Behrend und Schreiber) 536.
Bromanil (Auwers) 36; (Auwers und Hampe) 39.
Bromanisaldehyd (Walther u. Wetzlich) 911.
Bromanisoylamid (Van Dam) 256.
Brombenzanilid (Chattaway u. Orton) 289.
Brombenzoësäure, Acidimetrie (Imbert u. Astruc) 370.
Brombenzoldiazonium (Hantzsch u. Smythe) 721.
Bromcamphenilansäure (Bredt u. Jagelki) 260.
Bromcamphersulfonate des Hydrindamins (Kipping) 767.
Bromcampholid (Lapworth) 199.
Bromcamphonlakton (Lapworth u. Chapman) 766. 1026.
Bromcamphorensäure (Lapworth) 198. 199; (Lapworth u. Chapman) 766.
Bromcitraconsäureanhydrid (Vandevelde) 404.
Bromdesoxycaffeïn (Baillie u. Tafel) 25.
Bromdesoxytheobromin (Tafel) 24.
Bromdiazoniumchloride, Umlagerung in Chlordiazoniumbromide (Hantzsch und Smythe) 720.
Bromdimethylpyridin (Bocchi) 817.
Bromfettsäureester und Natriumkresolate (Bischoff) 1281.
Bromformanilid (Chattaway und Orton) 288.
Bromglutarsäureester, Einw. v. alkohol. Kalilauge (Bowtell u. Perkin jr.) 284.
Bromhydrin (Wohl u. Neuberg) 103.
Bromhydrinäthyläther (Wohl u. Neuberg) 103.
Bromide, Best. neben Cl u. J (Weszelszky) 1139.
Bromieren mit $AlBr_3$ (Pouret) 1201.
Bromimidoäthylnitrobenzoat (Stieglitz und Slosson) 462.
Bromimidoeaphtonsäureäthylester (Stieglitz u. Slosson) 462.
Bromisobutyraldehyd (Franke) 1201. 1202.
Bromkarmine (Liebermann, Höring und Wiedermann) 473.
Brommesityloxyd (Pauly u. Lieck) 660.
Brommethakrylsäure (Fichter, Enzenauer u. Uellenberg) 671.
Brommethoxynaphtalin (Davis) 349.
Brommethylacetat (Henry) 1122.
Brommethyldimethylpyrrolidinammoniumbromid (Willstätter) 555.
Bromnaphtochinonacetessigester (Liebermann) 667.
Bromnaphtochinonäthylacetamid (Liebermann) 667.
Bromnitrothymol (Kehrmann u. Schoen) 255.
Bromönanthylsäure (Baeyer u. Villiger) 1023.
Bromoxypseudocumylalkohol, Diacetylverbindung (Auwers u. Maafs) 186.
Bromphenylacetylstickstoffbromid (Chattaway u. Orton) 288.
Bromphenylazodiphenylamidoxyd (Bamberger u. Stiegelmann) 331.

Bromphenylazomethylanilidoxyd (Bamberger u. Stiegelmann) 331.
Bromphenylbenzoat (Scholl u. Nörr) 1095.
Bromphenylbenzoylstickstoffbromid (Chattaway u. Orton) 289.
Bromphenylformylstickstoffbromid (Chattaway u. Orton) 288.
Brompropoxynaphtalin (Davis) 350.
Brompropylmalonester (Willstätter) 1157.
Brompropyloxyphenoxacetsäuren (Lederer) 1116*.
Brompyrocamphensäure (Gardner) 665.
Bromsalicylaldehyd (Walther . Wetzlich) 911.
Bromsubstitutionszahl, Best. (Mac Ilhiney) 377.
Bromthymochinon (Kehrmann u. Krüger) 254.
Bromtoluchinonoximbenzoyläther (Morgan) 121.
Bromvinylidenoxaltoluid (v. Pechmann u. Ansel) 764.
Bromvinylidenoxanilid (v. Pechmann und Ansel) 764.
Bromwasserstoffsäure, Darst. (Scott) 844.
Bromylphtalimid, Umwandlung in Isatosäureanhydrid u. Acetylanthranil (Bredt u. Hof) 421.
Bronze aus Ephesus (Natterer) 1262.
Bronzitkersantit (Brögger) 220.
Brookit v. d. Piatta grande (Brugnatelli) 920.
Brot, fadenziehendes (Juckenack) 1170. — Fälschung (Mansfeld) 563. — Konservieren (Evertz) 697*.
Brucit (v. Jeremejew) 921.
Brunnenwässer, Cl- u. Salpetersäuregehalt (König) 1166.
Brunnenwasser, verdorbenes in Lyon (Causse) 732; Tyrosingehalt (Causse) 1239.
Bunsenbrenner, vereinfachter (Allihn) 2.
Buntdruckverfahren (Burger) 697*.
Butanolquecksilbersalze (Sand u. Hofmann) 1266.
Butenquecksilberjodid (Sand u. Hofmann) 1266.
Butter, siehe: Marktbutter. — aufgefrischte, Nachw. (Hess u. Doolittle) 928. — Best. d. Trockensubstanz u. d. Fettes (Morini) 69. — Fälschung (Mansfeld) 564. — Fettbest. (Werder) 230. — Herkunft d. flüchtigen Fettsäuren (Zuntz u. Ussow) 1135. — Prüfung auf Sesamöl (Bremer) 374; (Soltsien) 375. — Ranzigwerden (Hanuš) 1299. — refraktometrischer Wert (Lam) 1248. — Sterilisieren (Dubuisson) 1007*. — Unters. auf Tuberkelbacillen (Ascher) 307. — Ursachen des Ranzigwerdens (Reinmann) 827.
Butterfett, Gehalt an flüchtigen Fettsäuren (Vieth) 233. — Veränderungen d. Konstanten unter dem Einfl. des Fütterung (Ruffin) 69.
Buttersäure, Best. (Schütz) 519; in Essigsäure (Muspratt) 1039. — Elektrolyse (Petersen) 1057.
Buttersäuregärung (Schattenfroh u. Graßberger) 777.
Butylamin, Einw. v. Benzaldehyd (Einhorn u. Pfeiffer) 421.
Butylbenzol, sekundäres (Estreicher) 591.
Butylbenzolsulfosäuren, sekundäre (Estreicher) 592.
Butylbenzylamine (Einhorn u. Pfeiffer) 420.
Butylen, Einw. auf Merkurisalze (Sand u. Hofmann) 1266.
Butylisopropylketon, tertiäres (Nef) 855.
Butylmalonsäure, acidimetr. Wert (Massol) 535.
Butylphenol, sekund. (Estreicher) 592.
Butylphenylketon, tertiäres) (Nef) 854.
Butylphenylsulfocarbamat (Orndorff und Richmond) 290.
Butylxylylaldehyd (Baur-Thurgau u. Bischler) 286.
Butyranilid (Bénech) 1018.
Butyronitril, Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533.
Butyrylamidoacetophenon (Camps) 426.
Butyrylflavanilin (Camps) 427.
Butyrylpinevoxim (Gennonresse) 1022.

Cacodyliacol 1301.
Cadinendihydrochlorid (Deussen) 858.
Cadmium, Krystallogr. (Termier) 1262.
Cäsium, mikrochem. Nachw. (Huysse) 515. — Persulfat (Marshall) 582. — physikal. Verh. (Eckardt u. Graefe) 1199.
Cäsiumperjodat, fluoriertes (Weinland und Köppen) 91.
Caffeïn (Baillie u. Tafel) 24. — Abbau im Organismus (Krüger) 210. — Wirkung auf das Harz (Bock) 559.
Caffeïnazodiamidobenzol (Gomberg) 409.
Caffeïnazodimethylanilin (Gomberg) 408.
Caffeïnazonaphtol (Gomberg) 409.
Caffeïnazophenol (Gomberg) 408.
Caffeïngruppe, Physiologie u. Pharmakologie (Cohn) 211.
Caffeïnhaltiges Präparat, ll. (Kreidmann 1084*.
Calcinierofen (Wenk) 1117*.
Calcit v. Island (v. Jeremejew) 921.
Calcite, kieselige (Penfield u. Ford) 1305
Calcium, Eigenschaften (Moissan) 92. — Nachw. (Dumesnil) 1244.
Calciumammonium, Darst. (Moissan) 92.
Calciumborid (Geélmuyden) 1010.
Calciumcarbid (Soc. italiana pel carburo di calcio etc.) 157*. — Analyse (Erdmann und Unruh) 998. — Bewertung (Magnanini u. Vannini) 1308. — Darst. (Memmo) 78*; (Carlson) 148; ohne Anw. des elektrischen Stromes (Wolff) 87. — Farbe (Moissan) 92. — gepreßtes

Wehner u. Kandler) 1006*. — Herst. Nicolai) 933*; (Landin) 1152*. — Imprägnieren (Orlowsky) 8 8*. — reduzierende Wirkung (Geelmuyden) 1010. — Verunreinigungen (Ahrens) 1199.
lciumcarbidpatrone (Buffington) 448*.
lciumcarbidpatronen (Yvonneau) 1006*.
lciumchromat, Krystallform (Fock) 580.
lciumdimalat (Ordonneau) 327.
lciummalat (Ordonneau) 327.
lciumphosphat, Darst. (Prunier u. Jouve) 92.
lciumphosphid, krystallisiertes, Eigenschaften (Moissan) 92.
lciumsuperoxyd (Merck) 684.
lciumtartromalat (Ordonneau) 327.
mphan (Aschan) 1101.
mphanate des Hydrindamins (Kipping) 767.
mphanreihe (Forster) 812.
mphansäure (Lapworth) 199.
mphen (Semmler) 856. - Darst. (Konowalow) 1101. — Doppelverb. mit Chromylchlorid (Bredt u. Jagelki) 259.
mphenamin (Duden u. Macintyre) 664.
mphendampf, Maximaldruck (Allen) 1025.
mphenilanaldehyd (Bredt u. Jagelki) 259.
mphenilansäure (Bredt u. Jagelki) 259.
mphenilolsäure (Bredt u. Jagelki) 260.
mphenylon (Blaise u. Blanc) 126. 765.
mphenylenoxim (Blaise u. Blanc) 127.
mphenylonsemicarbazon (Blaise u. Blanc) 127.
mpher, Konst. (Bouveault) 198; (Bredt) 259; (Aschan) 1101. — Mol.-Vol. (Haller und Müller) 506. — Oxydation (Etard) 724. — Rk. mit Oxalsäureäthylester (Tingle) 905.
mpheranil (Auwers u. Schleicher) 17.
mpheranilsäure (Auwers und Schleicher) 17.
mpherderivate, Molekularvolum (Haller u. Müller) 506.
mphergruppe, neue Unterss. (Rimini) 1025.
mpherlösungen, alkoh., Drehungsverm. (Partheil u. van Haaren) 1210.
mpheroxalsäure, Kondensationsverbb. mit Aminen (Tingle) 905.
mpheroxim, racemisches, Spaltung (Pope) 198. — Verh. gegen Kaliumhypobromit (Forster) 199.
mpheroximcamphersulfonat (Pope) 198.
mpherphoron, Synthese (Bouveault) 604. 767.
mphersäure (Lapworth) 199; (Noyes) 122. 724. — analytische Unterss. (Balbiano) 467. — Derivate (Auwers und Schleicher) 17. — Konstitution (Walker) 769. 1027.
mphersäureanhydrid, Einw. von $AlCl_3$ (Blanc) 199. 297; (Lees u. Perkin jun.) 545.
Camphersäuremethylester, Mol.-Vol. (Haller u. Müller) 506.
Camphersäuren, Konfiguration (Walker u. Wood) 768. 1027.
Campherspiritus, Wertbest. (Partheil und van Haaren) 1210.
Camphersuccinat, Mol.-Vol. (Haller und Müller) 506.
Camphocarbonsäuremethylester (Haller u. Müller) 506.
Camphoceenamin (Blaise u. Blanc) 766.
Camphoceensäure (Blaise u. Blanc) 766.
Camphoceensäurenitril (Blaise u. Blanc) 127.
Campholakton (Lees u. Perkin jun.) 545.
Campholsäure, Synthese (Haller u. Blanc) 604.
Campholytische S. (Walker u. Cormack) 770. 1027.
Camphononsäure (Lapworth) 199; (Lapworth u. Chapman) 1026.
Camphononsäureoxim (Lapworth u. Chapman) 766.
Camphonsäure (Lapworth und Chapman) 766. 1026.
Camphorensäure (Lapworth) 199.
Camphoronsäure (Lapworth) 199; (Lapworth u. Chapman) 1026.
Camphylamin, Benzolsulfamide (Marckwald) 287.
Camptonite (Brögger) 220.
Capronaldazin (Franke) 426.
Capronsäure, Elektrolyse (Petersen) 1191.
Carbäthoxyaminophenolphenylcarbamat (Ransom) 414.
Carbazide, Darst. (Caseneuve u. Moreau) 290. 465.
Carbazolpikrylchlorid (Wedekind) 594.
Carbidpatrone (Browett) 447*.
Carbimide, aromatische (Vittenet) 30.
Carbindigo (Gabriel u. Coleman) 1021.
Carbinolhydrolyse (Syniewski) 19.
Carbocinchomeronsäure (Guareschi) 1161.
Carbodibenzamsäure (Troeger) 258.
Carbodiimide, Additionsrkk. (Traube und Eyme) 29.
Carbonate, Ersatzmittel der HCl bei der Prüfung (Richards u. Powell) 924.
Carbonylamidophenol (Van Dam) 256.
Carbonylchinon (Vereinigte Chininfabriken) 819*.
Carbonylferrocyanwasserstoffsäure, Neutralisationswärme (Müller) 174.
Carbonylhydrolyse (Syniewski) 19.
Carbostyril (Camps) 427.
Carboxanthranilsäuredimethylester (Bredt u. Hof) 421.
Carboxanthranilsäureester (Bredt u. Hof) 422.
Carboxybenzaldioxyphenylacethydrazid (Wedel) 854.
Carboxybenzaloxymethylbenzhydrazid (Wedel) 854.

Carboxyphenoxypropionsäure (Bischoff) 1284.
Carboxyvalerolaktonsäure (Bredt u. Kershaw) 326.
Carbylamin (Haber u. Schmidt) 591.
Carnallit, Reinigung (Meyerhoffer) 1144*.
Carnos (Eichengrün) 145.
Carpaïn (Litterscheid) 1164.
Carvakrolnatrium und Bromfettsäureester (Bischoff) 1284.
Carvakroxybuttersäure (Bischoff) 1284.
Carvakroxyisobuttersäure (Bischoff) 1284.
Carvakroxyisovaleriansäure (Bischoff) 1284.
Carvakroxypropionsäure (Bischoff) 1284.
Carvon, Best. (Labbé) 1155. — Dihydrodisulfonsäurederivat (Labbé) 1155. — Umwandlung in Limonen (Tschügaeff) 857.
Carvoxime (Cooper) 904.
Casanthrol (Eichengrün) 144.
Cascarin (Leprince) 619.
Caseïn, Fabrikation zum technischen Gebrauch (Besana) 634. — der Frauenmilch (Kobrak) 1134. — Fütterungsversuche (Kornauth) 865. — Unlöslichmachen (Chem. Fabrik auf Aktien) 1088*. — Verteilung des N (Hausmann) 726.
Caseïnogen (Storch) 142.
Caseïnverbindungen, wasserl., Darst. (Riegel u. Rose) 1085*.
Cassaripe (Eichengrün) 143; (Merck) 684.
Cayennepfeffer (Kynaston) 828.
Cedron, Methyläther (Čečelsky) 120.
Celluloidfolien, Erzeugung einer tulaartigen Musterung (Rheinische Gummi- u. Cellulosefabrik) 640*.
Cellulose, Bestimm. (Beck; König) 1000; (Councler) 1247. — Einw. v. Essigsäureanhydrid (Franchimont) 172. — Gärung (Omelianski) 918. — Herst. eines filzartigen Stoffes (Krusche) 638*. — spez. Wärme (Fleury) 680.
Cellulosetetracetat, Darst. (Henckel Donnersmarck) 271*.
Cement, Brennofen (Schmidt) 837*. — Löschen (Sackett Wall Board Comp.) 1145*. — Mischen (Gilbreth) 936*.
Cementartiges Bindemittel, Darst. (Borgolte) 446*.
Cementdachfalzziegel (Lesch u. Polte) 838*.
Centerbe (Paris) 1045.
Centrifugen (Bendel) 492*.
Cephalin 1208.
Cer, Best. (Chavastelon) 876. — titrimetrische Best. (Browning, Hanford und Mall) 65.
Cerdioxyd, Einw. d. arsenigen S. (Browning u. Cutler) 65.
Cerebrogalaktose (Thudichum) 262.
Cerebrogalaktosid, Rkk. (Thudichum) 262.
Ceritcarbonat (Chavastelon) 876.
Ceriterden (Witt u. Theel) 1260.
Ceritgruppe (Muthmann u. Böhm) 398.
Ceritmetalle, Darst. d. S-, Cl- u. Br-Verbb. (Muthmann u. Stützel) 94.
Ceriumbromid (du Bois u. Liebknecht) 94.
Ceriumchlorid (du Bois u. Liebknecht) 94.
Ceroxalat, Best. durch Permanganat (Browning u. Lynch) 65.
Cerussit vom Altai (v. Jeremejew) 921.
Chalkolamprit (Mauzelius) 1305.
Chamottedreieck (Martius) 387.
Chemie, physikalische, Beziehungen zur technischen Chemie (Bancroft) 437.
Chielin 354. 619. 1208.
Chilesalpeter, Perchloratbest. (Ahrens und Hett) 1104. — schädlicher Einfl. auf d. Vegetation d. Zuckerrübe (Stoklasa) 360.
Chinaalkaloide, Überführung in Derivv. d. Phenylchinolins (Koenigs) 474.
Chinacetophenonmonoäthylester (v. Kostanecki u. Schmidt) 551.
Chinazolingruppe, neue Synthese (Bogert u. Gotthelf) 914.
Chinincarbonat (Ver. Chininfabriken) 319*.
Chininhaltiges Präparat, ll. (Kreidmann) 1084*.
Chininsulfokreosolat (Eichengrün) 143.
Chinizaringrünsulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 381*.
Chinochinoline, Nomenklatur u. Schreibweise (Willgerodt) 1028.
Chinolin, Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533. — Tellurate (Lenher) 945.
Chinolinaldehyd (Koenigs) 476.
Chinolinazodimethylamidobenzol (Knueppel) 261.
Chinolinchloraurate (Fenner u. Tafel) 136.
Chinolinderivate, Einw. v. Aldehyden (Königs) 300.
Chinolingelb (Reverdin) 1047.
Chinolinphenetol (Königs) 477.
Chinolinphenetolcarbonsäure (Königs) 477.
Chinolinphenol (Königs) 477.
Chinolinsemicarbazid (Knueppel) 261.
Chinolylpropiolsäure (Königs) 478.
Chinolylpropylalkohol (Königs) 478.
Chinon (Farmer u. Hantzsch) 112. — Addition v. Blausäure (Thiele u. Meisenheimer) 810. — Bildg. durch Streptothrix chromogena (Beijerinck) 429.
Chinonacetylphenylhydrazon (Mc Pherson) 31.
Chinonbenzoylphenylhydrazon (Mc Pherson) 31.
Chinone der Benzolreihe, mafsanalytische Best. (Valeur) 491. — Einw. von alkylierten Phenylhydrazinen (Mc Pherson u. Fischer) 902.
Chinonhydrazone (Farmer und Hantzsch) 111.
Chinonimid d. Diamidoanthrachrysondisulfosäure (Farbenfabriken) 320*.
Chinonimidfarbstoffe, Erzeugung auf der Faser (Farbwerke) 1255*.
Chinonphenolimid (Vidal) 743*.

nonphenylhydrazon (Farmer u. Hantzsch) 10.
nonoxime als Pseudosäuren (Farmer u. antzsch) 111. — Stereochemie (Kehrann) 253.
nonoxyphenylhydrazon (Farmer und antzsch) 111.
nonpseudocumolhydrazon (Farmer und antzsch) 110.
nontolylhydrazon (Farmer u. Hantzsch) 10.
nonpyridine, Nomenklatur u. Schreibeise (Willgerodt) 1028.
nosol, Verh. im Tierkörper (Brahm) 50.
noxalidoessigester (Ruhemann u. Stapton) 547.
noxalidonessigsäureäthylester (Ruheann u. Stapleton) 817.
nylhydrazin (Knueppel) 261.
nylurethan (Knueppel) 261.
tosamin, salzsaures, Verh. im Tierkörper)ffer u. Fränkel) 211.
or, Entw. mittels MnO_2 (Wacker) 1009. - Reaktivierung (Palmquist) 792*. — ückstände bei d. Gewinnung (Chenal, 'erron & Douilhet) 636*. — Trennung . Jod (Vanino u. Hauser) 317.
oracetanilid (Fels) 953.
oracetnaphtylamin (Reverdin u. Crézieux) 815.
oracetylacetamidobenzoësäure (Troeger) 58.
oracetylamidobenzoësäureester (Einorn) 883*.
oracetylamidosalicylsäureester (Einorn) 883*.
oracetylamidozimmtsäureester (Einhorn) 34*.
oracetylkresol (Einhorn) 271*.
oräthoxynaphtalin (Davis) 349.
oräthylbenzylamidobenzaldehyd (Geigy Co.) 238*.
oral, Einw. auf Chloressigsäuren (Gaitti) 690.
oralalkoholat, Nachw. (Schmidinger) 630.
oralbazid (Eichengrün) 144.
oralhydrat, gerichtliche Ermittelung Lippenberger) 878. — Schmelzpunkt Volf) 757.
oramidgrün (Reverdin) 1047.
oramidotoluylaldehyd (Geigy & Co.) 8*.
oraminblau (Reverdin) 1047.
oramingelb (Reverdin) 1047.
oraminschwarz (Reverdin) 1047.
oraminviolett (Reverdin) 1047.
oranisidine (Reverdin u. Eckhard) 293.
oranisol (Reverdin u. Eckhard) 293.
oratbildung (Wohlwill) 500.
orate, Zers. (Sodeau) 499. 1091.
orat-Hypochloritgemische, Unters. (Ditz Knöpfelmacher) 225.
orbenzhydroxamsäure (Van Raalte) 178.
Chlorbenzoësäure (Van Raalte) 177; (Fels) 953.
Chlorbenzoësäureäthylester (Van Raalte) 178.
Chlorbenzolazoanisol (Farmer u. Hantzsch) 110.
Chlorbenzoylbenzhydroxamsäure (Van Raalte) 177.
Chlorbenzylchlorid (Van Raalte) 177; Walther u. Wetzlich) 910.
Chlorbenzylcyamid (Walther u. Wetzlich) 910.
Chlorbenzyljodid (Van Raalte) 177.
Chlorbromäthoxynaphtalin (Davis) 350.
Chlorbromanthranilsäure (von Janson) 1086*.
Chlorbrommethoxynaphtalin (Davis) 349.
Chlorbrompropoxynaphtalin (Davis) 350.
Chlorbuttersäure (de Barr) 14.
Chlorcamphersulfonate des Hydrindamins (Kipping) 767.
Chlorchinonphenylhydrazon (Farmer und Hantzsch) 110. 111.
Chlordiäthylamidobenzaldehyd (Geigy & Co.) 238*.
Chlordimethylamidobenzaldehyd (Geigy & Co.) 238*.
Chlordimethylpyridin (Bocchi) 817.
Chloressigsäureäthyläther, Einw. auf tertiäre Basen (Censi) 594.
Chloressigsäurephenylester (Morel) 117.
Chloreton (Merck) 684.
Chloretone 216.
Chlorformanilid (Chattaway, Orton und Hurtley) 289.
Chloroformnaphtalid (Chattaway, Orton u. u. Hurtley) 289.
Chlorformylaminoanisol (Diepolder) 291.
Chlorhydrochinon (Fels) 951.
Chlorhydroxyisonikotinsäure (Sell u. Dootson) 818.
Chlorimidoäthylnitrobenzoat (Stieglitz und Slosson) 462.
Chlorimidonaphtoësäureäthylester (Stieglitz u. Slosson) 462.
Chlorisochinolin (Gabriel u. Colman) 1019.
Chorjodbenzol (Ortoleva) 723.
Chlorjodosonaphtalin (Willgerodt u. Schlösser) 814.
Chlorkalk, Best. d. Chlors (Wolowski) 317.
Chlormesityloxyddichlorid (Pauly u. Lieck) 661.
Chlormethoäthylolhexomsäureäthylester (Rupe) 1132.
Chlormethoxynaphtalin (Davis) 349.
Chlormethylacetat (Henry) 1122.
Chlormethylglyoxim (Steffens) 18.
Chlormonoäthylamidobenzaldehyd (Geigy & Co.) 238*.
Chlormonoäthylaminotoluylaldehyd (Geigy & Co.) 238*.
Chlormonobenzylamidobenzaldehyd (Geigy & Co.) 238*.

Chlormonobenzylamidotoluylaldehyd (Geigy & Co.) 238*.
Chlormonomethylamidotoluylaldehyd (Geigy & Co.) 238*.
Chlornaphtalindichlorid (Willgerodt und Schlösser) 814.
Chlornaphtalintetrachlorid (Willgerodt u. Schlösser) 814.
Chlornaphtylamin (Reverdin u. Crépieux) 815. 1291.
Chlornatrium, Elektrolyse (Lorenz und Wehrlin) 746.
Chlornitrobenzaldehyd (von Janson) 1087*.
Chlornitrobenzoësäure (von Janson) 1087*.
Chlornitrobenzylalkohol (von Janson) 1087*.
Chlornitrobenzylbromid (von Janson) 1086*.
Chlornitrosobenzol (Bamberger u. Tschirner) 970.
Chlornitrotoluol, Darst. (v. Janson) 1110*.
Chlornitrotoluylsäure (Einhorn u. Papastavros) 419.
Chloroform, gasförmiges, Best. in d. Luft (Harcourt) 229. — gerichtliche Ermittelung (Kippenberger) 879.
Chloroglobin (Tswett) 480.
Chlorophyll (Marchlewski) 480. 1133. — Assimilation (Pollacci) 822. — Chemie (Marchlewski) 45.
Chlorose beim Weinstock (Curtel) 1133.
Chlorosonin 1208.
Chlorphenophenazonium (Hantzsch u. Osswald) 599.
Chlorphenylcarbaminsäureäthylester (Vittenet) 30.
Chlorphenylcarbimid (Vittenet) 30.
Chlorphenylcumarin (Walther u. Wetzlich) 911.
Chlorphenylendiamin (Cohn und Fischer) 1274.
Chlorphenylessigsäure (Walther u. Wetzlich) 911.
Chlorphenylisopropylzimmtsäurenitril (Walther u. Wetzlich) 911.
Chlorphenylmethoxybromzimmtsäurenitril (Walther u. Wetzlich) 911.
Chlorphenylmethylendioxyzimmtsäurenitril (Walther u. Wetzlich) 910.
Chlorphenylnitromethan (Van Raalte) 176.
Chlorphenylnitrozimmtsäurenitril (Walther u. Wetzlich) 910.
Chlorphenylzimmtsäurenitril (Walther und Wetzlich) 910.
Chlornaphtalimid (Bredt u. Hof) 421.
Chlorpropionsäure (de Barr) 14.
Chlorpropyloxyphenoxacetsäure (Lederer) 1116*.
Chlorsilbergelatineemulsion (Rückert) 1051*.
Chlorstearinsäure (Albitzky) 757.
Chlorstilben (Walther u. Wetzlich) 911.
Chlorsulfonsäureanhydride, Reduktion (Bourgeois) 252.
Chlorthymochinon (Kehrmann und Krüger) 254.
Chlortoluchinonoximbenzoyläther (Morgan) 121.
Chlortoluidin (v. Janson) 1110*.
Chlortoltuol (Van Raalte) 177.
Chlortoluylsäure (Einhorn u. Papastavros) 419.
Chlorxanthin aus Dimethylharnsäure (Boehringer & Söhne) 1087*.
Chlorylphtalimid, Umwandlung in Isatosäureanhydrid u. Acetylanthranil (Bredt u. Hof) 421.
Cholesterin, Nachw. in Fetten (Kreis und Rudin) 67. — Reduktion zu Koprosterin (Müller) 730.
Cholinverbb., krystallogr. Unters. (Gulewitsch) 900.
Chondroitinschwefelsäure (Levene) 772.
Chondrosin (Levene) 772.
Chorschef (Schweinfurth u. Lewin) 781.
Chrom, Best. im Eisen u. Stahl (Döhler) 65. — elektrolytische Abscheidung (Cowper-Coles) 489. — elektromotorisches Verh. (Hittorf) 95. — Gewinnung durch Elektrolyse (The Electro-Metallurgical Comp.) 444*. — Vork. in den Pflanzen (Demarçay) 400.
Chromatrop (Reverdin) 1047.
Chrombrechweinstein (Baudran) 965.
Chromdoppelrhodanide (Rosenheim u. Cohn) 1125.
Chromdoppelsulfate (Pagel) 1012.
Chromeisenstein, Aufschließen (Fieber) 1105.
Chromgerberei (Procter u. Griffith) 1048.
Chromhexaweinsäure (Baudran) 965.
Chromidichlorhydrin, Einw. v. Stickoxyd (Thomas) 96.
Chroman (Bloch u. Kostanecki) 671.
Chromoxydul, Doppelcarbonate (Baugé) 503.
Chrompatentgrün (Friedländer) 152; (Erdmann, Kalle & Co.) 153.
Chromphosphür (Maronneau) 845.
Chromsäure, Absorption durch die Haut (Procter u. Hamer) 1048. — Regeneration aus chromoxydhaltigen Materialien (Regelsberger) 95.
Chromsalze, basische, Absorption durch die Haut (Procter u. Griffith) 1048. — Umwandlung v. Violett in Grün (Whitney) 398. — violette u. grüne (Venable) 753.
Chrysanilsäure (Hentschel) 350.
Chrysanthemumöl (Perrier) 858.
Chrysarobin (Marfori) 1292. — Di- und Tetraacetat (Knoll & Co.) 524*.
Chrysazinsulfosäure (Badische Anilin- und Sodafabrik) 1178*.
Chrysensäure, Konst. (Graebe) 816.
Chrysochinon (Graebe) 816.
Chrysoketon (Graebe) 816.
Chrysolithkrystalle aus d. Meteoriten von Pawlodarsk (v. Jeremejew) 920.

hrysophansäure(Liebermann 869;(Marfori) 1292.
igarettenpapier, einseitige Färbung(Seidel) 443.
inchen (Koenigs) 474.
iminit (Washington) 570.
ncholoipon (Koenigs) 478.
incholoiponsäure (Koenigs) 475.
nchonin (Koenigs) 475.
nchotin (Koenigs) 478.
nchotoxin (Koenigs) 475.
nensäure (Rupe) 1131.
neol (Schimmel u. Co.) 907.
neoläthylestersäure (Rupe) 1132.
neolsäure (Rupe) 1131.
nnamalsemicarbazon (Young u. Witham) 474. 818.
nnamylchlorkresol (Kalle u. Co.) 885*.
nnamylmethyltriacetonalkamin (Chem. Fabr. auf Aktien etc.) 1082*.
nnamyltrijodkresol (Kalle u. Co.) 885*.
'ral (Kerschbaum) 1024. — Bildg. von Bariumdisulfitverbb. (Labbé) 196. — Kondens. mit Aceton (Haarmann und Reimer) 544. — Löslichkeit in fl. Luft Erdmann) 906. — raumisomere Formen Tiemann u. Kerschbaum) 1023. 1291.
ralidencyanessigsäure (Tiemann und Kerschbaum) 1023; (Strebel) 1177*.
ralidennaphtocinchoninsäure (Tiemann ı. Kerschbaum) 1023.
ralsemicarbazone (Kerschbaum) 1291.
razinsäure, Konst. (Sell u. Dootson) 552. 18.
riodoraldehyd (Tiemann u. Kerschbaum) 023.
ronellal (Schimmel u. Co.) 906. — Bildg. . Bariumdisulfitverbb. Labbé) 196. — Tmwandlung in eine cyklische Verb. Labbé) 195.
ronellalacetal (Harries) 975.
ronellöl (Schimmel u. Co.) 906.
ronellol (Labbé) 258. — Trennung von eraniol (Flatau u. Labbé) 882*.
onenextrakt (Mitchell) 354.
onenöl (Schimmel u. Co.) 906.
onenöle, terpenfreie (Wendler u. Gregor) 3.
onensäure, Oxydation mit Permanganat)enigès) 328.
ıon (Merck) 684.
ein, Darst. (Merck) 1086*.
stin, Pseudomorphosen nach Fasergips lügge) 219.
ıleïn BR (Reverdin) 1312.
ırgol (Eichengrün) 144.
glutin, Fütterungsversuche (Kornauth) 5.
ıydrin (Litterscheid) 1164.
inchlorhydrat (Fenner u. Tafel) 136.
erva (Mansfeld) 564.
, Behandlung in Flotten (Marr) 1053*.
ylit (Mauzelius) 1305.
Cotarinmethinmethyljodid (Freund u. Preuſs) 611.
Cotarinsuperoxyd (Freund u. Preuſs) 611.
Cotarnin (Hantzsch u. Kalb) 114; (Freund u. Preuſs) 610. — Oxydationsprodd. (Wulf) 1029.
Cotarninsulfid (Freund u. Preuſs) 611.
Cotarnmethylimid (Wulf) 1030.
Cotarnsäure (Wulf) 1030.
Cracken (Klaudy u. Fink) 592.
Crackenchinon (Klaudy u. Fink) 593.
Creolin Pearson (Neumann) 1211.
Creosapol (Eichengrün) 145.
Crurin 355.
Cumarine (v. Pechmann; v. Pechmann u. Schaal) 342; (v. Pechmann u. Schwarz) 344. 345.
Cuminalcampher, Mol.-Vol. (Haller u. Müller) 506.
Cuminsäure (Fromm u. Lischke) 1224.
Cuminylcampher (Haller u. Müller) 297. — Mol.-Vol. (Haller u. Müller) 506.
Cumol, Halogenderivv. (Klages u. Liecke) 1127.
Cupren (Sabatier u. Senderens) 504.
Cupriaseptol (Merck) 684.
Cuprisalze, Rkk. in Aceton (Rohland) 1060.
Cupritartrate (Bullnheimer u. Seitz) 966.
Cuprol 1210.
Cuproposlarit (Rogers) 485.
Curangaegenin (Boorsma) 298.
Curangin (Boorsma) 298.
Cyanacetamid (Minozzi) 963.
Cyanacetylguanidin (Traube) 1272.
Cyanacetylharnstoff (Traube) 1273.
Cyanäthylisopropylessigsäureester (Crossley u. Le Sueur) 326.
Cyanalkalien, Darst. aus Formamid (Glock) 1115*.
Cyanamidsalze, Darstellung (Frank u. Caro) 1120*.
Cyanolgrün (Reverdin) 1047.
Cyanoxybuttersäurementhylester (Cohn u. Tauſs) 847.
Cyantrimethyloxypyridin (Guareschi) 1161.
Cyanvaleriansäure (Dieckmann) 715.
Cyanverbb. (Walden) 1218.
Cyklocitral, Darst. (Strebel) 1177*.
Cykloheptencarbonsäure (Braren u. Buchner) 811.
Cykloheptencarbonsäureamid (Buchner) 811.
Cyklopentadiën, Ketonreaktionen (Thiele) 807.
Cyklopentanderivate, Synthese mittels Adipinsäureäthylester (Bouveault) 195.
Cyklopentanen (Stobbe) 104.
Cyklopentanoncarbonsäureäthylester, Semicarbazon (Bouveault) 195.
Cymol (Fromm u. Lischke) 1224.
Cystin (Mörner) 46. — Nachw. in verdorbenen WW. (Causse) 877.
Cytisin (Litterscheid) 1163. 1164.

Dachplatten aus Cement (Wicke) 986*. — aus Filz (Adlershof) 1052*.
Dämpfgefäfs (Hafslacher) 697*.
Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke (Bleier u. Kohn) 385.
Dampfdruck, Theorie (Gahl) 1061.
Dampfkessel, B. von Knallgas (Rieth) 631.
Dampfspannung des Lösungsmittels (Ponsot) 899.
Darmadstringens, neues (v. Sztankay) 143.
Darren (Fischer) 1051*.
Datura Stramonium, Best. d. Alkaloidgehaltes (Schmidt) 376.
Decarbousninsäure (Widman) 864. 865.
Dehydracetsäure, Dioxim (Minunni) 339. — Einw. v. Hydroxylamin (Minunni) 339. — Monoxim (Minnuni) 339.
Dehydrooxybenzalphenylhydrazon (Minunni u. Carta-Satta) 338.
Dehydropiperonalphenylhydrazon (Minunni u. Angelico) 338.
Dehydrotrimethylbrasilon (Gilbody, Perkin jr. u. Yates) 1292.
Dehydrozimmtaldehydphenylhydrazon (Minunni u. Ortoleva) 338.
Dekahydroakridin (Vorländer) 128.
Dekahydroakridindion (Vorländer u. Kalkow) 128.
Dekan (Hofer) 801.
Dekantetrondisäurediäthylester (Gray) 1203.
Dekorationsglastafeln (Lindemann) 936*.
Denitrifikation (Wolf) 52.
Denitrifikationsbakterien (Wolf) 53.
Depolarisationsfl. (Rowbotham) 931*.
Derrid (Van Sillevoldt) 208.
Desinfektion durch Formaldehyd (Enoch) 511. — d. Kleider mit Formol (Rositzky) 308. — v. Wohnungen mit Formaldehyd (v. Walther u. Schlossmann) 263.
Desinfektionsapp. (Wade) 1119*.
Desinfektionsmittel für Körperhöhlen (Thimm) 930*.
Desinfektionsverf. (Walther) 526*.
Desinfizieren mit Formaldehyd (Chem. Fabrik auf Aktien etc.) 791*.
Desmin (v. Jeremejew) 921.
Desodorin (Eichengrün) 145.
Desoxycaffeïn (Baillie u. Tafel) 24; (Böhringer u. Söhne) 1175*.
Desoxyconchinin (Königs) 302.
Desoxyheteroxanthin (Tafel) 24.
Desoxytheobromin (Tafel) 23; (Böhringer u. Söhne) 1175*.
Destillation, kontinuierliche (Werner u. Pfleiderer) 929*.
Detonationsstoffe, neue (Alvisi) 443.
Dextranbildner (Boekhout) 919.
Dextrin, Unterscheidung (Bornträger) 1109.
Dextrine (Syniewski) 20.
Dextrobenzylphenylallylmethylammoniumverbindungen (Pope u. Peachey) 179.
Diabas (Termier) 312.
Diacetamidobromcarvakrol (Kehrmann u. Schwen) 255.
Diacetanilid (v. Pechmann u. Ansel) 1277.
Diacetbernsteinsäureester (Knorr) 1203.
Diacetbrenzterebinsäureester (Pauly u. Lieck) 661.
Diacetessigester (Claisen u. Haase) 1204.
Diacetonallylthioharnstoff (Traube u. Lorenz) 27.
Diacetonamin (Traube u. Schwarz) 28. — Harnstoff- u. Guanidinderivv. (Traube u. Schall) 27. — Harnstoff- u. Thioharnstoffderivv. (Traube u. Lorenz) 26.
Diacetonguanidin (Traube u. Schwarz) 28.
Diacetonphenylharnstoff (Traube u. Schall)
Diacetonphenylthioharnstoff (Traube u. Lorenz) 26.
Diacetontolylthioharnstoff (Traube u. Schall) 27.
Diacetoxynaphtaloxim (Anselm u. Zuckmayer) 201.
Diacetyl (Hofer) 801.
Diacetylanthranilsäuremethylester (Erdmann) 302.
Diacetyldiamidoazoxybenzol (Sonneborn) 1015.
Diacetyldiamidobenzol (Sonneborn) 1016.
Diacetyldiphenyläthenylamidin (Traube u. Eyme) 30.
Diacetylpropionsäureester (March) 1204.
Diäthoxybernsteinsäureester (Bucher) 404.
Diäthoxychinon (Weidel u. Pollak) 601.
Diäthoxydiphenyltetrahydropyron (Petrenko-Kritschenko) 868.
Diäthoxydiphenyltetrahydropyronoxim (Petrenko-Kritschenko) 607.
Diäthoxyflavon (Harpe u. v. Kostanecki) 551.
Diäthoxymethoxyflavanon (v. Kostanecki u. Schmidt) 551.
Diäthylamarin (Japp u. Moir) 135.
Diäthylamidobenzaldehyd (Böhringer u. Söhne) 1114*.
Diäthylamidobenzylanilin (Farbwerke etc.) 1112*.
Diäthylamidobenzyltoluidin (Farbwerke etc.) 1112*.
Diäthylaminomethylcumarin (v. Pechmann u. Schaal) 344.
Diäthylaminophenylcyanazomethincarbon- (Sachs) 968.
Diäthylaminophenylcyanazomethinnitrophenyl (Sachs) 968.
Diäthylaminophenylcyanazomethinphenyl (Sachs) 968.
Diäthylaminopropandiol (Knorre) 1087*.
Diäthylanilin, Einw. von Thionylchlorid (Michaelis u. Schindler) 462. — Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 535.
Diäthylanilinsulfinsäure (Michaelis und Schindler) 463.
Diäthylbenzylamincarbonsäure (Einhorn) 418. — Reduktion (Einhorn u. Papastavros) 419.

Diäthylbernsteinsäure, Derivv. (Auwers u. Mayer) 17.
Diäthylchloranilin, Siedepunkt (Geigy u. Co.) 238*.
Diäthyldihydroisolauronamin (Blanc) 348.
Diäthylglykokollamidooxybenzoësäureester (Einhorn) 884*.
Diäthylglykokollamidosalicylsäureester (Einhorn) 1115*.
Diäthylglykokollamidozimmtsäureester (Einhorn) 884*.
Diäthylglykokollguajakol (Einhorn) 271*.
Diäthylglykokollkresol (Einhorn) 271*.
Diäthylglykokollphenol (Einhorn) 271*.
Diäthylglykolat (Morel) 117.
Diäthylhydroxylamin (Lachman) 1065.
Diäthylketon (Baeyer u. Villiger) 422.
Diäthylketonsuperoxyd (Baeyer u. Villiger) 422.
Diäthyloxynaphtalimid (Anselm u. Zuckmayer) 200.
Diäthylsulfidquecksilberjodid (Smiles) 280.
Diäthyltetramethylendisulfon (Kötz) 1124.
Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäuren (Cassella) 1182*.
Dialkylphosphorsäuren (Imbert) 283.
Diallylphosphorsäure (Cavalier) 102.
Dialphyldiamidoanthrachinone (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 739*.
Diamantbraun (Reverdin) 1047.
Diamantgrün SS (Reverdin) 1311.
Diamantlagerstätten, afrikanische (Beck) 367.
Diamidoäthylbenzol (Weisweiller) 602.
Diamidoanthrachinon (Badische Anilin- etc.) 1178*.
Diamidoanthrarufindisulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 78*. 1181*.
Diamidoanthrarufinsulfosäure (Farbenfabriken) 1179*.
Diamidoazobenzol (Wülfing) 1175.
Diamidoazoxybenzol (Sonneborn) 1015.
Diamidobenzophenon (Farbwerke) 1181*.
Diamidocarbimidothioglykolsäure (Harries u. Klamt) 1131.
Diamidochrysazindisulfosäure (Farbenfabriken) 1181*. — Darst. (Farbenfabriken) 78*.
Diamidochrysazinsulfosäure (Farbenfabriken) 1179*.
Diamidodioxyanisol (Weidel u. Pollak) 601.
Diamidodioxybenzolmethylester (Kohner) 417.
Diamidodioxynaphtalin (Cassella & Co.) 1116*.
Diamidoditoluylmethan (Farbwerke) 1110*.
Diamidodixenylamin (Merz u. Strasser) 759.
Diamidolutidin (Mohr) 1161.
Diamidonaphtalsäureanhydrid (Anselm u. Zuckmayer) 200.
Diamidooxyäthylbenzol (Weisweiller) 603.
Diamidooxyanthrachinone, Darst. (Farbenfabriken) 739*.
Diamidophenol (Georgesco) 544.
Diamidotrioxytoluol (Weidel u. Pollak) 601.
Diaminblau (Reverdin) 1047.
Diaminbraun S (Reverdin) 1312.
Diamine (Berthelot) 13.
Diaminlutidin (Mohr) 1162.
Diaminodioxypyrimidin (Traube) 1273.
Diaminoflavindulin (Kehrmann u. Stoffel) 614.
Diaminonaphtol (Friedländer) 298.
Diaminooxypyrimidin (Traube) 1273.
Diaminrosa (Reverdin) 1047.
Diaminschwarz (Reverdin) 1047.
Diamylaminoktaspartid (Schiff und Betti) 718.
Diamylphenylendiamin (Einhorn) 418.
Dianildunkelblau (Reverdin) 1047. — 3 R (Reverdin) 1312.
Dianilidoanthrachinonbromid (Badische Anilin- etc.) 1216*.
Dianilinantimonbromid (Higbee) 720.
Dianilinzinnbromid (Richardson u. Adams) 282.
Diaspartiddiaspartsäure (Schiff u. Marzichi) 717.
Diastase in tierischen Organen (Abelous u. Gérard) 210.
Diastaseachroodextrin III (Prior u. Wiegmann) 1270.
Diazoamidobenzol, Cuprosalz (Meunier u. Rigot) 659.
Diazoamidobenzoldisulfonsaures Na (Meunier u. Rigot) 659.
Diazoamidoxyd (Bamberger u. Stiegelmann) 331.
Diazobenzol (Hantzsch) 116.
Diazocaffeïn (Gomberg) 407.
Diazocaffeïnchlorid (Gomberg) 408.
Diazoessigester, Polymerisationsprodukte (Hantzsch u. Silberrad) 456.
Diazomethan (Hantzsch u. Silberrad) 457. — Einw. auf Arylhydroxylamine (Bamberger u. Tschirner) 971; auf Pikrylacetat (v. Pechmann) 761.
Diazoniumsalze, Geschichte (Bamberger) 333.
Diazoreaktion, Ehrlich'sche (Brieger) 373.
Diazosalicylsäure (Auden) 205.
Diazotierungsprozeſs (Schumann) 709.
Diazourethan (Bamberger u. Müller) 411.
Diazoverbb., fettaromatische (Bülow) 463. — normale (Hantzsch) 114.
Diazoxyazobenzol (Werner u. Stiasny) 181.
Dibenzalaceton, Hydrazon (Minunni) 336. — Oxim (Minunni) 335.
Dibenzalacetonhydroxylaminoxim u. Derivate (Minunni u. Carta-Satta) 336.
Dibenzalacetoxim u. Derivv. (Minunni) 336.
Dibenzaldiphenylhydrotetrazon (Minunni u. Angelico) 338.
Dibenzalsorbit (de Bruyn u. van Ekenstein) 759.
Dibenzidinoktaspartid (Schiff u. Betti) 718.

Dibenzolazodinaphtolmethan (Möhlau u. Strohbach) 863.
Dibenzolazotrimethylenäthylendiamin (Esch u. Marckwald) 850.
Dibenzoylamarin (Japp u. Moir) 135. 1224.
Dibenzoylbernsteinsäureester (Hartley u. Dobbie) 750.
Dibenzoyldiphenyläthylendiamin (Japp u. Moir) 135. 1225.
Dibenzoylhydrazin (Minunni u. Carta-Satta) 335. 340; (Hantzsch u. Silberrad) 460.
Dibenzoylosazon (v. Pechmann u. Bauer) 820.
Dibenzoyloxybenzalazin (Minunni u. Carta-Satta) 340.
Dibenzoylphenylendiamin (Cohn u. Fischer) 1274.
Dibenzyl (Pellegrin) 176. — Brechungsvermögen (Chilesotti) 797.
Dibenzylacetophenon (Nef) 854.
Dibenzylamarin (Japp u. Moir) 134. 1224. — Rkk. (Japp u. Moir) 201.
Dibenzylamaroniumchlorid (Japp u. Moir) 135. 1224.
Dibenzylamaroniumnitrat (Japp u. Moir) 202.
Dibenzyldiphenyläthylendiamin (Japp u. Moir) 135.
Dibenzylformal (Delépine) 101.
Dibenzyllophoniumchlorid (Japp u. Moir) 135.
Dibenzylsulfidquecksilberjodid (Smiles) 280.
Diberylliummalate (Rosenheim u. Itzig) 171.
Diberylliumtartrate (Rosenheim und Itzig) 170.
Diberylliumweinsäure (Rosenheim u. Itzig) 171.
Dibromacetanilid (Chattaway u. Orton) 288. 289.
Dibromäthoxynaphtalin (Davis) 350.
Dibromamidoxylol (Auwers u. Traun) 189.
Dibromaminocumarsäureamid (Simonis u. Wenzel) 603.
Dibromaminophenol (Van Dam) 256.
Dibrombenzanilid (Chattaway u. Orton) 289.
Dibrombenzoldiazonium (Hantzsch und Smythe) 721.
Dibrombernsteinsäure, Acidität (Astruc) 514.
Dibrombutantetracarbonsäureester (Lean) 507.
Dibromcampher (Lapworth) 199; (Lapworth u. Chapman) 467. 857. — Einw. hydrolytischer Agenzien (Lapworth) 198.
Dibromcamphersäuren (Lapworth u. Chapman) 766.
Dibromcampholid (Lapworth) 199.
Dibromcamphonsäure (Lapworth u. Chapman) 766. 1026.
Dibromcarbonylaminophenol (Van Dam) 256.
Dibromcumarilsäure (Simonis u. Wenzel) 603.
Dibromcumaron (Simonis u. Wenzel) 603.
Dibromcyanacetamid (Fels) 953.
Dibromdinitrobenzol, Konst. (Calhane u. Wheeler) 286.
Dibromdiphenylchinoxalin (Calhane und Wheeler) 286.
Dibromdiphenylenchinoxalin (Calhane und Wheeler) 286.
Dibromformanilid (Chattaway u. Orton) 288; (Chattaway, Orton und Hurtley) 289.
Dibromformylstickstoffbromid (Chattaway u. Orton) 288.
Dibromhomooxybenzaldehyd (Auwers) 38; (Auwers u. Burrows) 42.
Dibromisobutylidenaceton (Franke und Kohn) 403.
Dibromkarminsäure (Liebermann, Höring u. Wiedermann) 473.
Dibrommaleïnsäure (Vandevelde) 404.
Dibrommesitol, Oxykörper (Auwers und Broicher) 186. — Phenylurethan (Auwers, Traun u. Welde) 188.
Dibrommethoxynaphtalin (Davis) 349.
Dibrommethyläther (Henry) 1122.
Dibromnaphtochinon, malonesterartige Derivv. (Liebermann) 666.
Dibromnaphtyläther (Davis) 349.
Dibromnitroxylol (Auwers u. Traun) 189.
Dibromoxybenzylacetat (Auwers u. Daecke) 193.
Dibromoxybenzylalkohol (Auwers und Daecke) 193. — Acetat (Auwers und Daecke) 193.
Dibromoxybenzylbromid (Auwers und Daecke) 192.
Dibromoxybenzyljodid (Auwers u. Daecke) 193.
Dibromoxylylol (Auwers u. Traun) 189.
Dibromoxymesitylacetat, Phenylurethan (Auwers, Traun u. Welde) 189.
Dibromoxymesityläther d. Dibromoxymesityläthyläthers, benzoylierter (Auwers, Traun u. Welde) 192.
Dibromoxymesitylalkohol (Auwers u. Traun) 189. — Acetylverb. (Auwers, Traun u. Welde) 188. — Krystallform (Salomon) 713. — Methyläther (Auwers, Traun u. Welde) 188.
Dibromoxymesitylanilin (Auwers, Traun u. Welde) 187. 188.
Dibromoxymesitylbromid, Acetylverbind. (Auwers u. Broicher) 187. — Phenylurethan (Auwers, Traun u. Welde) 188.
Dibromoxymesityljodid, Acetylverbindung (Auwers, Traun u. Welde) 188.
Dibromoxyphtalanil (Meyer) 1291.
Dibromoxypseudocumenol, Acetylverbind. (Auwers, Traun u. Welde) 188.
Dibromoxypseudocumyläther d. acetylierten Dibromoxypseudocumylalkohols, acetylierter (Auwers, Traun u. Welde) 192. — d. Dibromoxypseudocumyläthyläthers, acetylierter (Auwers, Traun u. Welde) 191. — d. Dibromoxypseudocumylamyl-

thers, acetylierter (Auwers, Traun und Velde) 192.
romoxypseudocumylalkohol (Auwers u. Ebner) 185. — acetylierte Methyläther Auwers, Traun u. Welde) 188. — Diacetylverb. (Auwers u. Maafs) 185.
romoxypseudocumylbromid (Auwers u. Maafs) 185. — Phenylurethan (Auwers, Traun u. Welde) 189.
romoxypseudocumylenbromhydrin Auwers u. Ebner) 185.
romoxypseudocumylenglykol, Monoaethyläther (Auwers u. Ebner) 185.
romoxypseudocumylmethyläther Auwers u. Ebner) 185.
romoxytoluylsäure (Auwers u. Burrows) 2.
romphenanthrophenazin (Calhane und Wheeler) 286.
romphenylacetylstickstoffbromid (Chattaway u. Orton) 288.
romphenylbenzoylstickstoffbromid Chattaway u. Orton) 289.
romphenylendiacetamid (Calhane und Wheeler) 286.
romphenylendiamin (Calhane u. Wheeler) 286.
rompropionsäure (Biilmann) 961.
rompropoxynaphtalin (Davis) 350.
rompropylalkohol (Biilmann) 961.
rompropylmalonester (Willstätter) 1157.
romsuccinanil (Auwers) 17.
romtoluoldiazonium (Hantzsch und Smythe) 721.
romvaleriansäure (Willstätter) 1157.
romxylenol (Auwers u. Traun) 189.
romxylidin (Auwers u. Traun) 189.
romxylol (Auwers u. Traun) 189.
carbonsäuren, aliphatische, Aminsäuren u. Imide (Auwers) 15.
carboxyvalerolaktonsäure (Bredt u. Kershaw) 327.
carboxyvalerolaktonsäurediäthylester Bredt u. Kershaw) 327.
chininkohlensäureester, Darst. (Ver. Chininfabriken) 319*.
chloracetylnaphtylamin (Reverdin und Crépieux) 815.
chloräthylxylyljodinium (Willgerodt u. Howells) 973.
chloramidobenzaldehyd (Geigy & Co.) 239*.
chloraminopyridin (Sell und Dootson) 818.
chlorazobenzol (Wülfing) 1175*.
chlorazoxybenzol (Bamberger u. Tschirner) 970.
chlorbenzanilid (Chattaway, Orton und Hurtley) 289.
chlorbenzidin (Wülfing) 1175*.
chlorcyanacetamid (Fels) 953.
chlordibenzhydroxamsäure (Van Raalte) 78.
Dichlordimethylamidobenzaldehyd (Geigy & Co.) 239*.
Dichlordimethylamidobenzoylbenzoësäure (Severin) 814.
Dichlordimethylanilin, Siedepunkt (Geigy & Co.) 238*.
Dichlorformanilid (Chattaway, Orton und Hurtley) 289.
Dichlorhydrazobenzol (Wülfing) 1175*.
Dichlorisochinolin (Gabriel u. Colman) 1019.
Dichlormaleïnsäureanhydrid (Vandevelde) 404.
Dichlormaleïnsäurechlorid (Vandevelde) 404.
Dichlornaphtylamin (Reverdin u. Crépieux) 815.
Dichlorpropionthioamid (Troeger u. Ewers) 258.
Dichlorpyridin (Sell u. Dootson) 552. 818.
Dichlorterephtalsäuredimethylester (Fels) 954.
Dicranumgerbsäure (Czapek) 1031.
Dicyanhydrochinon (Thiele und Meisenheimer) 810.
Didiamidodiphenyl, Kondensationsprodukt mit Benzyl, Krystallform (Fock) 534.
Didym, mikrochem. Unters. (Pozzi-Escot u. Couquet) 1199. — Spektrum (Muthmann u. Böhm) 398.
Dierythroseimid (Wohl) 329.
Diffuseur, Anmaischen d. frischen Schnitzel (Garez) 160*.
Diffusion verschiedener Körper durch tierische Membran (Hedin) 206.
Diffusionsbatterie, Verhinderung d. Gärung durch Fluorverbb. (Heerma van Vofs) 1250.
Diffusionsgeschwindigkeit (Abegg u. Bose) 88.
Diffusionssaft, Best. d. Oxalsäure (Andrlík u. Staněk) 149.
Diffusionsschnitzel, Entwässern (Bosse) 492*.
Diffusionstheorie (Wiedeburg) 389.
Dihexahydrodibenzyldicarbonsäuren (Einhorn) 418; (Einhorn u. Ladisch) 419.
Dihydrocarvenol (Tschúgaeff) 857.
Dihydrocarvon (Kondakow u. Lutschinin) 467. — Umwandlung in Carvenon (Klages) 258.
Dihydrocarvylamin, Derivv. (Marckwald) 851.
Dihydrocarvylxanthogensäuremethylester (Tschúgaeff) 857.
Dihydrocinchen (Königs) 478.
Dihydroeucarvylamin, Derivv. (Marckwald) 851.
Dihydroisocampher (Rimini) 857.
Dihydroisolauronamin (Blanc) 347.
Dihydroisolauronaminharnstoff (Blanc) 347.
Dihydrojonon (Krauth) 495*.
Dihydromethylchinaldin (Doebner u. Bischkopff) 819.
Dihydrophenanthrenchinon (Manchot) 133.
Dihydrosuccinylbernsteinsäuremethylester (Stollé) 589.

Dihydrosuccinilobernsteinsäureäthylester (Stollé) 588.
Dihydroterephtaläthylestersäure (Stollé) 589.
Dihydroterephtalmethylestersäure (Stollé) 589.
Dihydrotetrazin (Hantzsch u. Silberrad) 457; (v. Pechmann u. Bauer) 820.
Dihydrotetrazindicarbonsäure (Hantzsch u. Silberrad) 457.
Dihydroxylaminderivate, Nichtexistenz (Divers u. Haga) 753. 1010.
Dihydroxypyridindicarbonsäureester (Ruhemann u. Stapleton) 547. 817.
Dihydroxystearinsäure (Le Sueur) 1068.
Diisoamylsulfidquecksilberjodid (Smiles) 280.
Diisobutylglykokollguajakol (Einhorn) 271*.
Diisonitromethylphoroglucin (Weidel und Pollak) 601.
Diisopropylbernsteinsäure (Bone u. Sprankling) 846. 1205.
Diisopropylcyanbernsteinsäureäthylester (Bone u. Sprankling) 1205.
Dijoddinaphtyl (Willgerodt u. Schlösser) 815.
Dijodisonikotinsäure (Sell u. Dootson) 552. 818.
Dijodoform, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot) 1192.
Dijodsalicylsäure, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot) 1192.
Dikaliumhdihydroxylaminmonosulfonat (Divers u. Haga) 753.
Diketohydrinden (Schmidt) 666.
Diketone, Elektrosynthese (Hofer) 801.
Dimenthyllaktanolsäureäthylester (Baeyer u. Villiger) 1022.
Dimenthylamin (Kishner) 654.
Dimerkurammoniumjodid (François) 583. 712.
Dimesityl (Weiler) 537.
Dimethoxyamidophenol (Weidel u. Pollak) 601.
Dimethoxycarbonylamidophenol (Weidel u. Pollak) 601.
Dimethoxychinonmonoxim (Weidel u. Pollak) 601.
Dimethoxydiphenyltetrahydropyron (Petrenko-Kritschenko) 868.
Dimethoxydiphenyltetrahydropyronoxim (Petrenko-Kritschenko) 608.
Dimethoxyphenon (Weidel und Pollak) 601.
Dimethylacetessigester (Goldschmidt und Oslan) 1070.
Dimethylacetylacetonitril (Henry) 1123.
Dimethyladipinsäure (Blanc) 906. 1156.
Dimethylätherisonitroprotocatechusäure (Pschorr u. Sumuleanu) 122.
Dimethyläthylakrylsäureester (Crossley u. Le Sueur) 168.
Dimethyläthylcarbinol, Alkoholat (Tischtschenko) 11.
Dimethyläthylessigsäureanhydrid (v. Pechmann u. Ansel) 765.
Dimethyläthylsulfinjodidquecksilberjodid (Smiles) 280.
Dimethylamarin (Japp u. Moir) 135.
Dimethylamidobenzaldehyd (Geigy & Co.. 238*. 239*; (Boehringer & Söhne) 1114*.
Dimethylamidobenzaldehydsulfosäure (Aktienges. f. Anilinfabr.) 1113*.
Dimethylamidophenyläthylsulfon (Michaelis u. Schindler) 462.
Dimethylamidotoluylaldehyd (Geigy & Co.) 239*.
Dimethylaminkadmiumbromid (Ragland) 281.
Dimethylaminkadmiumchlorid (Ragland) 281.
Dimethylaminkadmiumjodid (Ragland) 281.
Dimethylaminoäthylmethylcumarin (v. Pechmann u. Schaal) 344.
Dimethylaminobernsteinsäure (Molinari) 1296.
Dimethylaminobrommethylcumarin (v. Pechmann u. Schaal) 343.
Dimethylaminomethylcumarilsäure (v. Pechmann u. Schaal) 344.
Dimethylaminomethylcumarin (v. Pechmann u. Schaal) 342; (v. Pechmann u. Schwarz) 344.
Dimethylaminomethylcumarindibromid (v. Pechmann u. Schaal) 343.
Dimethylaminomethylcumaron (v. Pechmann u. Schaal) 344.
Dimethylaminophenol (v. Pechmann) 342
Dimethylaminophenylcyanazomethincarbonsäure (Sachs) 968.
Dimethylaminopropandiol (Knorre) 1087.
Dimethylaminzinnbromid (Cook) 282.
Dimethylaminzinnbromür (Cook) 282.
Dimethylaminzinnchlorid (Cook) 282.
Dimethylaminzinnchlorür (Cook) 282.
Dimethylanilalloxan (Boehringer & Söhne) 1114*.
Dimethylanilin, Einw. von Thionylchlorid (Michaelis u. Schindler) 462.
Dimethylaniln, Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich 533.
Dimethylanilinzinnchlorür (Richardson u. Adams) 282.
Dimethylarsinsäure (Imbert) 283.
Dimethylbenzaldehyd (Weiler) 538.
Dimethylbenzoësäure (Scholl u. Nörr) 1095.
Dimethylbenzoin, Krystallf. (Salomon) 713.
Dimethylbenzole, Oxydation durch Permanganate (Donath u. Ditz) 325.
Dimethylbenzoylosotetrazin (v. Pechmann u Bauer) 820.
Dimethylbernsteinsäure (Balbiano) 463; (Blanc) 1156. — Derivv. (Auwers und Schleicher) 16.
Dimethylbutantricarbonsäure (Blanc) 1156.

Dimethylbutinsäure (Bouveault) 250.
Dimethylcarbostyril (Camps) 426.
Dimethylchloranilin (Bamberger u. Baum) 971.
Dimethyldiamidodiphenylmethan (Farbwerke etc.) 1111*.
Dimethyldiaminochlorphenazin (Cohn und Fischer) 1275.
Dimethyldibenzoylosotetrazin (v. Pechmann u. Bauer) 820.
Dimethyldinitrosacyl (Steffens) 19.
Dimethylmorpholon (Bischoff) 1007.
Dimethylengalaktonsäure (Clowes u. Tollers) 455.
Dimethylenimin (Marckwald) 851.
Dimethylenxylonsäure (Clowes u. Tollens) 455.
Dimethylfulven (Thiele) 809.
Dimethylglykokollamidobenzoësäureester (Einhorn) 885*.
Dimethylharnsäure (Boehringer & Söhne) 270*.
Dimethylisokrotonsäure (Bouveault) 250.
Dimethylisokrotonsäureäthylester (Bouveault) 250.
Dimethylisopropylpyrazolin (Franke) 425.
Dimethylitaconsäure (Fittig) 1270.
Dimethylmalonsäure (v. Hornbostel und Siebner) 14.
Dimethylmaleïnsäure (Molinari) 1295.
Dimethyloktanolsäure (Bayer u. Seufert) 295.
Dimethylolmethylakridin (Königs) 301.
Dimethylosotetrazin (v. Pechmann u. Bauer) 820.
Dimethyloxybuttersäureester (Bouveault) 250.
Dimethyloxydihydropurin (Tafel) 23.
Dimethyloxyfluoron (Weidel u. Pollak) 602.
Dimethyloxymethylenharnsäure (Boehringer & Söhne) 1083*. 1084*.
Dimethyloxynaphtaloxim (Anselm u. Zuckmayer) 201.
Dimethyloxypurin (Tafel) 24.
Dimethyloxypurinmethylbromid (Baillie u. Tafel) 25.
Dimethyloxypurinmethylhidroxyd (Baille u. Tafel) 25.
Dimethylphentetrol (Brunnmayr) 599.
Dimethylphenyldiamidodiphenylmethan (Farbwerke etc.) 1111*.
Dimethylphenyloxychinolin (Börner) 123.
Dimethylphloroglucin (Brunnmayr) 599.
Dimethylpiperidin (Willstätter) 554.
Dimethylpyridin (Bocchi) 817.
Dimethylpyridindicarbonsäurediäthylester (Mohr) 1161.
Dimethylpyrrolidinchloraurate (Fenner u. Tafel) 136.
Dimethylsalicylaldehyd (Auwers u. Erggelet) 334.
Dimethylsulfidquecksilberjodid (Smiles) 280.
Dimethyltoluidin, Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533.
Dimethyluracil (Behrend u. Dietrich) 21.
Dimethylvinylidenoxanilid (v. Pechmann u. Ansel) 765.
Dimethylxylidin (E. Fischer u. Windaus) 542.
Dinaphtolmethan (Möhlau u. Strohbach) 863.
Dinaphtostilben (Hirn) 131.
Dinaphtoxanthen (Ullmann u. Naef) 979.
Dinophtyl (Willgerodt u. Schlösser) 815.
Dinaphtylbenzidin (Merz u. Strasser) 759.
Dinaphtylcarbamide, symmetrische (Vittenet) 26.
Dinaphtylphenylendiamin (Merz u. Strasser) 849.
Dinaphtylenjodidjodidchlorid (Willgerodt u. Schlösser) 815.
Dinatriumphenylhydroxylamin (Morel) 118.
Dinitranilin (Kym) 294.
Dinitroäthylbenzol (Weisweiller) 602.
Dinitroanthrachinone, Behandlung mit rauchender Schwefelsäure (Farbenfabriken) 320*.
Dinitrobenzoënitrosaures Barium (Hantzsch u. Kissel) 116.
Dinitrobenzoësäure (Weisweiller) 602.
Dinitrochlorbenzoësäure, neue (Kalle & Co.) 742*.
Dinitrochlorbenzol (Farbwerke) 381*. — sym., Darst. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 1115*.
Dinitrocracken (Klaudy u. Fink) 593.
Dinitrodiaminodiphenylmethan (Meyer u. Rohmer) 540.
Dinitrodiazoamidobenzol (Meunier u. Rigot) 659.
Dinitrodimethylaminomethylcumarin (v. Pechmann u. Schaal) 343.
Dinitrodiphenyl, Krystallform (Fock) 534.
Dinitrodiphenylendioxyd (Hillyer) 723.
Dinitrodiphenylmethan (Meyer u. Rohmer) 540.
Dinitrodixylylcarbamide, symmetrische (Vittenet) 26.
Dinitrohydroxybenzoësäure (Perkin) 669.
Dinitromethylanilin (Bamberger u. Müller) 412.
Dinitronaphtalin (Friedländer u. v. Scherzer) 410.
Dinitronaphtalin, Umlagerung in Nitronitrosonaphtol (Friedländer) 298.
Dinitronaphtalsäureanhydrid (Anselm und Zuckmayer) 200.
Dinitronaphtol (Friedländer) 298; (Friedländer u. v. Scherzer) 410.
Dinitrooxydiphenylamin (Farbwerke) 381*.
Dinitrophenol (Kym) 291.
Dinitrophenylamin (Farbwerke) 381*.
Dinitrophenylmethylnitrosamin (Bamberger u. Müller) 412.

Dinitrosodinaphtolmethan (Möhlau u. Strohbach) 863.
Dinitrosomethylphloroglucinmonoxim (Weidel u. Pollak) 601.
Dinitrostilbendisulfosäure, Darst. (Levinstein) 1085*.
Dinitrotoluolnitromethylestersäure (Hantzsch u. Kissel) 115.
Dioktylamin (Kishner) 653.
Dionin (Eichengrün) 143.
Dioxyaminopyrimidin (Traube) 1278.
Dioxybenzalbisphenylmethylpyrazolonmethyläther (Tambor u. Licinski) 978.
Dioxybenzalbisphenylmethylpyrazolonmethylenäther (Tambor u. Licinski) 979.
Dioxybenzalphenylmethylpyrazolonmethyläther (Tambor u. Licinski) 978.
Dioxybenzalphenylmethylpyrazolonmethylenäther (Tambor u. Licinski) 978.
Dioxybenzoësäure (Thiele u. Meisenheimer) 811. — therm. Unters. (Massol) 1289.
Dioxybenzylsalicylaldehyd (Eichengrün) 1209.
Dioxychinaldin (v. Pechmann u. Schwarz) 347. — Darst. (v. Pechmann u. Schwarz) 347.
Dioxychinolin (Camps) 138. 427.
Dioxycracken (Klaudy u. Fink) 593.
Dioxydiamidobenzoläthyläther (Kohner) 417.
Dioxydiphenylamin (Vidal) 743*.
Dioxydiphenylosazon (v. Pechmann und Bauer) 820.
Dioxyflavon (Harpe u. v. Kostanecki) 550.
Dioxymethylanthrachinon (Marfori) 1292.
Dioxyphtalimid (Thiele u. Meisenheimer) 811.
Dioxythiodiphenylamin (Vidal) 743*.
Dioxyxylochinon (Brunnmayr) 599.
Diphenacylessigsäure (Klobb) 1290.
Diphenyl, Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533.
Diphenyläthan, Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533.
Diphenyläthenylamidin (Lander) 1063.
Diphenyläthenylamidindicarbonsäureester (Traube u. Eyme) 30.
Diphenyläthylendiamin (Japp u. Moir) 135.
Diphenylamin (Wedekind) 594. — Oberflächenspannung (Dutoit und Friderich) 533. — zwei Derivv. (Dahl & Co.) 742*.
Diphenylaminderivv. Darst. (Vidal) 743*.
Diphenylanilinotriazol (Busch u. Bauer) 1075.
Diphenylauramin (Stock) 546.
Diphenylbenzenylamidin (Dains) 1128.
Diphenylbutanamidin (Dains) 1128.
Diphenylcarbaminsäurechlorid (Rupe und Labhardt) 550.
Diphenylcarbaziddicarbonsäureäthylester (Busch u. Heinrichs) 673.
Diphenyldiaminodinaphtylmethan (Ullmann u. Naef) 979.
Diphenyldibenzyltetrazon (Mac Pherson) 32.
Diphenyldicyanäthylendiamin (Traube u. Wedelstädt) 1277.
Diphenylendiäthylen (Pellegrin) 176.
Diphenylfulven (Thiele) 809.
Diphenylharnstoff (Dains) 1128.
Diphenylhexacarbonsäure (Weiler) 538.
Diphenylhydrazin (Mayer) 284.
Diphenyliminotetrahydroglyoxalin (Traube u. Wedelstädt) 1277.
Diphenylmalonamid (Bénech) 1017.
Diphenylmethan, Homologe Synthese (Weiler) 724. — hydrierte Derivv. (Vorländer) 127. — Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533.
Diphenylmethanderivv., Darst. (Farbwerke) 1110*.
Diphenylmethanoloxyd (Auger) 1291.
Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe, Darst. (The Vial Fixed Anil. Dyes, Haas) 703*.
Diphenylnaphtylmethanreihe, Säurefarbstoffe (Farbwerke) 1079*.
Diphenylnitrophenol (Hill) 1219.
Diphenylnitrosamin (Lachman) 1065.
Diphenyloktohydroxanthendion (Vorländer u. Kalkow) 129.
Diphenyloxybiazolon (Rupe u. Labhardt) 550.
Diphenylphenacylpyrrolon (Klobb) 1290.
Diphenylphenylsemicarbazid (Rupe u. Labhardt) 550.
Diphenylpyrimidon (Ruhemann und Stapleton) 547. 817.
Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäureäthylester (Petrenko-Kritschenko und Jeltschaninow) 608.
Diphenyltetrahydropyronoxim (Petrenko-Kritschenko) 608. 868.
Diphenyltrimethylenäthylendithioharnstoff (Esch u. Marckwald) 850.
Dipiperonalaceton, Darst. (Minunni und Carta-Satta) 337.
Dipiperonalacetonhydroxylaminoxim (Minunni u. Carta-Satta) 337.
Diperonaldiphenylhydrotetrazon (Minunni u. Angelico) 337.
Dipropylbernsteinsäure (Bone u. Sprankling) 846. 1205.
Dipropylcyanbernsteinsäureäthylester (Bone u. Sprankling) 1205.
Dipropylhydroxylamin (Mamlock u. Wolffenstein) 454.
Dipropylsulfaminsäure (Mamlock u. Wolffenstein) 455.
Dipyrazyläthan (Gray) 1204.
Dipyrazyläthandicarbonsäurediäthylester (Gray) 1203.
Diresorcylsalicylaldehyd (Eichengrün) 1209.
Disazofarbstoffe, basische, aus Amidoammoniumbasen, Darst. (Farbwerke) 379*. — orange, substantive, Darst. mittels Nitrophenylendiamin od. Nitrotoluylendiamin (Badische etc.) 1055*. — primäre (Kalle & Co.) 1079*; aus Amidonaphtoldisulfosäure (Cassella & Co.) 1214*. — sekundäre, aus Amidobenzylpyrid

hlorid, Darst. (Farbwerke) 379*. — chwarze, aus Amidophenylnaphtylaminulfosäuren, Darst. (Aktienges. f. Anilinabrikat.) 704*.
dimethylaminodihydrocumaron (v. Pechıann u. Schaal) 348.
sociation, elektrolytische, gewisser alze in Methyl- u. Äthylalkohol (Jones) 21. — elektrische (Thiel) 796. — d. geısten Körper (Vandenberghe) 391. — erd. Lsgg. beim E. (Whetham) 1197.
sociationsgemische, Rk., isotherme und ochore (Ikeda) 1196.
sociationskonstante schwacher Säuren Walker) 532.
sociationskonstanten sehr schwacher äuren (Walker u. Cormack) 85. 322.
sociationstheorie, Anw. bei Elektrolyse lac Gregor) 387.
sociationsgrad saurer Salze, Beziehung ım Geschmack (Kahlenberg) 750.
iobenzoylaceton, Einw. d. Hydroxylnins u. Phenylhydrazins (Vaillant) 340.
iobiazolondisulfide (Lingenbrink) 1160.
iocarbazinsäureester (Lingenbrink) 60.
iocarbazinsäuren, Ester (Busch und ingenbrink) 1129.
iokohlensäurebrommethylenester lonowalow u. Plotnikow) 967.
iokohlensäureester, Hydrazone (Busch Lingenbrink) 1129.
luidinantimonbromid (Higbee) 720.
luidinantimonchlorid (Higbee) 720.
luolsulfomethylpiperazid (Esch und arckwald) 850.
luolsulfopropylendiamid (Esch und ırckwald) 850.
lyläthenylamidindicarbonsäureester raube u. Eyme) 30.
lylsulfoharnstoff (Dains) 1128.
ethyllutidin (Mohr) 1162.
nylamin (Merz u. Strasser) 759.
lyl (Pellegrin) 175.
lyljodinium (Willgerodt u. Hoevells) 2.
at (Bauer) 619.
mit (Colomba) 310.
mite, mesozoische, Portugals (Choffat) 3.
elbindungen, orthochinoide, Platzchsel in den Azoniumkörpern (Kehrınn) 612.
ıiol (Eichengrün) 143; (Peters) 1301.
tglas, Darst. (Shuman) 446*.
tnetze aus Aluminium (Fritsch und nator) 1122.
en, Extraktion d. wirksamen Prinzips uibb) 354.
kbilder, reliefartig wirkende (Scholz) ı1*.
kplatten, Halbtöne (Schulte im Hofe) ı1*.
Düngemittel, Wirksamkeit des organ. N (Johson, Britton u. Jenkins) 1233.
Düngungsverss. in Niederösterreich (Dafert) 831.
Dufrénoysit (Guillemain) 57.
Dulcit (Rosenfeld) 658. — in d. Rinde von Evonymus (Hoehnel) 869.
Durol, Oberflächenspannung (Dutoit und Friderich) 533.

Echinopsin (Greshoff) 1297.
Echtgrün CR (Reverdin) 1311.
Edelmetalle, Fällung (Martino u. Stubbs) 934*.
Edestin, Stoffwechselverss. (Leipziger) 210. — Verteilung des N (Hausmann) 726.
Effluvien, chemische Wirkung (Berthelot) 497.
Effusionsgeschwindigkeit (Donnau) 1196.
Eier, Schutzhülle (Dippel) 1007*.
Eiereiweifs, Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd (Schulz) 303.
Eierkognak (Frühling) 733.
Eiermayol (Mansfeld) 564.
Eisen, Assimilation (Abderhalden) 677. — Atomgewicht (Richards u. Baxter) 947. — Best. v. C, Cu u. Mn (Herting) 226; d. S (Thiel) 61. — Beziehung zur Blutbildung (Abderhalden) 1134. — CO-Verb. (Winkler) 1307. — Entkohlung (Bumb) 384*. — Lösungstheorie (v. Jüptner) 583. — Resorption u. Ausscheidung (Abderhalden) 306. — spez. Wärme (Tilden) 1059. — Thermochemie (Campbell und Thompson) 1155. — Trennung v. Nickel (Ibbotson und Brearley) 1245. — Überziehen mit Kupfer od. Kupferoxyd (Thurston) 446*. — Verb. mit CO (van Breukeleveen u. ter Horst) 752. — zerstörende Wirkung freier CO_2 in W. (Kröhnke) 1168.
Eisenantipyrinsalicylat (Bourgeois) 201.
Eisenbrechweinstein (Baudran) 965.
Eisenerze, Best. d. Titansäure (Brakes) 435.
Eisenhexaweinsäure (Baudran) 965.
Eisenhochöfen, entschwefelnde Kraft v. Kalk (Foster) 234.
Eisenkies, Best. d. S (Thiel) 61.
Eisenmilch, aromatische (Eichengrün) 144.
Eisenoxychloridflüssigkeit (Wobbe) 165.
Eisenoxyd, fl. dialysiertes (Wobbe) 165. — geglühtes, rasche Lsg. in Salzsäure (Bornträger) 399.
Eisenphosphür (Maronneau) 845.
Eisensulfate, natürliche (Scharizer) 919.
Eisenwolframphosphid (Defacqz) 1013.
Eiskalorimeter (Gerstmann) 3.
Eisschrank (Marx) 790*.
Eiweifs, Basen (Cohn) 982. — Bildung in der Pflanze (Schulze) 1031. — der Milch, Verdauung (Zuntz und Sternberg) 1135. — Nachw. mit Salicylsulfosäure (Man-

kiewicz) 630. — Um- und Ansatz bei Muskelarbeit (Caspari) 1135. — Zerfall in der Pflanze (Schulze) 1031. — Siehe: Albumin, Hühnereiweifs, Muskeleiweifs.
Eiweifsfäulnis, Ätiologie (Bienstock) 212. 562.
Eiweifskörper, fein verteilte Form (Classen) 1149*. — d. Kuhmilch (Storch) 142. — physikalische Zustandsänderungen (Pauli) 205. — durch SS. abspaltbarer Stickstoff (Henderson) 303.
Eiweifsmolekül, Verteilung des N (Hausmann) 726.
Eiweifspräparate, l. aus Fleisch (Bremer) 1008*.
Eiweifsstoffe, Gewinnung aus Kartoffelreibsel (Engelkens) 159*. — Kraftwert (Pflüger) 915. — Rückbildg. aus d. Zerfallsprodd. (Prianischnikow) 352. — Zers. durch Säuren (Bokorny) 48.
Elaidinsäureanhydrid (Emaljanoff u. Albitzky) 757.
Elaidinsäure, Isomerisationsverhältnisse (Albitzky) 757.
Elektrisch geheizter Ofen (Lance und de Bourgade) 931*.
Elektrische Entladung durch Argon und Helium (Strutt) 747.
Elektrische Entladungen, Erzeugung (Otto) 527*.
Elektrische Schmelzprozesse (Borchers) 76*.
Elektroaffinität (Vaubel) 1193.
Elektroden aus MnO_2 (Tower) 892.
Elektrodenplatten (Akkumulatorenfabrik Aktienges.) 384*.
Elektrogravüre (Langbein) 148.
Elektrokapillare Phänomene (Smith) 841.
Elektrolyse von Alkalichloridlsgg. (Förster u. Jorre) 644; (Störmer) 931*. — Berechnung der Ergebnisse (Mac Gregor) 1257. — geschmolzener Salze (Lorenz) 642; (Helfenstein) 893. — von Salzlsgg. (Wright) 1152*.
Elektrolyt f. cyankalische Bäder (Courant) 384*
Elektrolytische Apparate (Hazard-Flamand) 931*; (Bein) 932*; (Hollard) 1242. — Glocken (Soc. anon. l'oxyhydrique) 791*.
Elektrolytische Gewinnung v. Oxyden oder Salzen (Luckow) 76*.
Elektrolytischer Kondensator (Pollack) 931*.
Elektrolytische Presse (Studte) 445*.
Elektrolytische Zellen (March) 931*.
Elektrolytischer Lösungsdruck (Lehfeldt) 648.
Elektrolyt. Entkohlungsverfahren (Bumb) 384*.
Elektromotorische Kraft (Daneel) 5; (Rothmund) 273. — von Konzentrationsketten (Abegg u. Bose) 88.
Element, galvanisches (Wilde & Co.) 526*; (Elektrizitäts-A.-G. Hydrawerk) 1151*; normales (Bose) 796; mit Superoxyd (Harrison) 387. — neues, im Orthit v. Arendal (Pribram) 846.
Elementaranalyse (Mabery u. Clymer) 1139. — Absorptionsapp. (Benedict) 1240. — stickstoffhaltiger Substanzen (Benedict) 1241.
Elemente, chemische, Best. in den organ. Verbb. (Berthelot) 316. 1139; Härte (Rydberg) 1197; periodisches System (Schirmeisen) 1193. — galvanische, Verhinderung d. festen Niederschläge auf d. Kohle (Singer) 77*. — seltene, in Mineralien (Nordenskjöld) 1307.
Emailmasse, gleichmäfsige Verteilung (Wuppermann & Co.) 575*.
Embeliasäure (Heffter u. Feuerstein) 606.
Emodin (Liebermann) 869. — Darstellung (Österle) 423.
Emplektit (Guillemain) 57.
Enargit (Guillemain) 57.
Endeiolith (Mauzelins) 1305.
Energie, freie (Lewis) 3. 648; Änderung (Lorenz) 5. — einiger Säuren (Morrell) 940.
Energieumsatz des erwachsenen Rindes bei Erhaltungs- u. Produktionsfutter (Kellner u. Köhler) 992.
Entfärbungspulver, Gewinnung von Fett (Allen u. Holde) 696*.
Entgerberung (Klug u. Wolff) 158*.
Enthaarungsmittel (Hüttemann u. Zrzavy) 791*.
Enzyme, diastatische, Verteilung in der Kartoffel (Mayer) 823. — Funktion im Leben der Pflanze (Soave) 557.
Eosin, Darst. (Gilliard, Monnet u. Cartier) 1176*.
Eosinmethylenblau (Rosin) 351.
Epiboulangerit (Guillemain) 57.
Epicarin 619; (Eichengrün) 620.
Epidit, Pseudomorphose nach Olivin (von Jeremejew) 922.
Epinephrin (Eichengrün) 144.
Epistolith (Boeggild) 1306.
Erbinerde (Muthmann u. Böhm) 398.
Erbium, Best. d. spez. Gew. (Meyer) 93. — mikrochem. Unters. (Pozzi-Escot und Couquet) 1199.
Erbiumchlorid (du Bois u. Liebknecht) 94
Erdalkaliverbindungen, Giftigkeit f. höhere Pflanzen (Hoehnel) 869.
Erden, mechanische Analyse (Scarlata) 571 — seltene, Fraktionierung (Demarçay) 1011; molekulare Susceptibilität d. Salze (du Bois und Liebknecht) 93; (Meyer) 582; Trennung (Urbain) 516; (Chavastelon) 876.
Erdfarben, Herst. (Wentzky) 1256*.
Erdöl, Bildung (Engler) 485. — Reinigen (Smith) 1007*. — Siehe: Petroleum.
Erdöle, galizische (Dziewonski) 1878.

Erukasäure, Isomerisationsverhältnisse (Albitzky) 757.
Eruptivgesteine, basische v. Pelvoux (Termier) 312. — Einwanderung v. Metallen (Winkler) 1307. — des Kristianiagebietes (Brögger) 220.
Erwiderung an Hrn. Ernst Cohen (Schaum) 532.
Erythrit (Ruff) 330.
Erythrol (Eichengrün) 143.
Erythronsäure (Ruff) 329.
Erythronsäurelakton (Ruff) 330.
Erythronsäurephenylhydrazid (Ruff) 330.
Erythrose (Wohl; Ruff) 329.
Erythrosediacetamid (Wohl) 329.
Erythroseosazon (Ruff) 330.
Erze (Cu, Ni, Co, Pb, Ag), Behandlung im elektr. Ofen (Comp. Gin et Leleur) 1152*. — Best. d. S (Truchot) 62. — geschwefelte, Anreicherung (Petersen) 80*. — Nachw. kleiner Mengen Gold (Döring) 516. — sulfidische, Aufschließung (Neuendorf) 1148*; Vorbehandlung (Petersen) 528*. — zusammengesetzte, Behandlung (de Bechi) 1143*.
Erzscheider, elektromagnetischer (Mechernicher Bergwerks-Aktien-Verein) 528*. 792*. 934*; (Mechernicher) 1142*; (Langguth) 1142*.
Essig, Vanillingehalt (Stocký) 1170.
Essigessenz, Nachw. im Essig (Essigfabrikanten) 735. — Vanillinhaltig (Frobenius) 1232.
Essigester der Phenole, Umwandlung in Benzoësäureester (Bodroux) 466.
Essiggeist, Gewinnung aus Holzsägemehl (Schneider) 744*.
Essigsäure, Best. (Schütz) 519. — Elektrolyse (Petersen) 1057. — Nachw. v. Propion- u. Buttersäure (Muspratt) 1039. — reine, Darst. (Bergmann) 1086*.
Esterifikation bei Ggw. v. Pyridin (Minunni) 339.
Eucalyptusöl (Schimmel & Co.) 907.
Eudesmol (Schimmel & Co.) 907.
Eugenol (Delange) 812; (Schimmel & Co.) 906.
Eugol 1301.
Eumenol (Eichengrün) 144.
Eunatrol (Merck) 684.
Eurostose (Eichengrün) 145.
Euxenit (Prior) 621.
Exalgie, Nachw. im Antipyrin (Raikow u. Schtarbanow) 999.
Explosionsstoffe, neue (Alvisi) 443.
Explosivstoffe, perforierte Stränge (Schüpphaus) 888*.
Exsikkatoreinsatz (Martius) 387.
Exsikkatoren mit verbessertem Deckel (Cochius) 1121.
Extraktionsapparat (Büttner) 1122. — vereinfachter (Büttner) 82.
Fälschungen in Belgien (Van den Berghe) 565; (Vanderplanken) 987. — in Deutschland (Heinze) 986. — in Österreich-Ungarn (Mansfeld) 563. — in den Vereinigten Staaten 565.
Färbebottich (Gruhne) 1053*.
Färbemaschine für Bänder (Sehlbach) 383*.
Färben v. Geweben auf dem Jigger (Laag & Co.) 698*. — von Strängarn (Schiefner, Getzner, Mutter & Co.) 1052*. — von Textilstoffen (Halbach) 383*.
Färbevorrichtung (Godt) 698*.
Färbungen, schwarze, Erzeugung mit Blauholz (Kalle & Co.) 494*.
Fässer, Entziehen (ten Doornkaat-Koolman) 882*. — Schwefeln (Schaller) 160*.
Fäulnis (Bienstock) 212. 562. — Bildung gasförmiger Phosphorverbb. (Stich) 1137.
Fahrräder, Ausbessern des Luftreifens (Humphreys) 1256*.
Farbbasen, Fällbarkeit durch Ammoniumpersulfat (Proscher) 1035. — Umwandl. in Pseudoammoniumhydrate (Hantzsch u. Osswald) 595.
Farbe, Überziehen von Flächen (Davis, Merriman und Jessurun) 1053*. — Verteilen auf einer Tragfl. (Davis etc.) 1256*.
Farben, m. Griesöl hergestellt (Doortsche Petroleum-Maatschappy) 1053*.
Farbenreaktion für Kalksalze in organ. Geweben (Grandis u. Mainini) 1308.
Farbstoff aus Birkenrinde, Darst. (Reichard) 704*. — blauer, der Naphtalinreihe (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 700*; 1182*. — brauner, direkt färbender für Baumwolle (Aktienges. für Anilinfabr.) 880*; 1055*; schwefelhaltiger (Vidal) 1055*. — $C_{16}H_{12}O_4$ (Adrian u. Trillat) 208. — aus Digitalis lutea (Adrian u. Trillat) 207. 556. — grüner der Naphtalinreihe (Badische etc.) 1181*. — substant. schwarzer (Vidal) 1183*.
Farbstoffe aus Amidooxyverbb. der Benzolreihe (Vidal) 880*. — der Anthracenreihe (Badische etc.) 1216*. — basische Prüfung (Heinemann) 518; Verbb. m. sauren (Seyewitz) 911. — blaue basische (Farbwerke) 1183*. — aus o-Chlormonoäthyl-p-amido-m-toluylaldehyd (Geigy u. Co.) 703*. — Darst. durch Kondensation v. Anthrachinon mit Resorcin (Deichler) 1212*. — der Formazylreihe (Fichter u. Schiefs) 852. — gelbe, versch. Tanninarten (Perkin) 669; d. Stilbenreihe (Geigy u. Co.) 701*. — gelblichrote bis rotviolette, der Anthracenreihe (Badische etc.) 1080*. — gelbrote, basische der Phtaleïnreihe, Darst. (Baseler chemische Fabrik) 702*; (Cassella) 1182*. — indulinartige, elektrolytische Darstellung (Löb) 672. — neuere (Reverdin) 1047. 1311. — N-

haltige der Anthracenreihe (Farbenfabr.) 1180*. — schwefelhalt. substantive (The Clayton Aniline Co.) 700*. — substant. braune (The Clayton Anilin Co.) 701*. — aus Tetranitroanthrachryson (Farbwerke) 1183*. — der Zuckerkulören, (Schweitzer) 491.
Farbwechsel belichteter Substanzen (Biltz) 87.
Farrisit (Brögger) 220.
Fasergut, Auspressen (Bodmer) 1254*.
Fasern, Abscheidung aus Pflanzenstengeln (Eke) 639*. — Degumieren (Bouilliant) 639*. — Körpertemperatur (Mosso) 775.
Feldspatstudien (Viola) 919.
Felle, Enthaaren (Burton) 1152*. — Färben (Flatow) 1052*. — Gerben und Färben (Burton) 1152*.
Fenchen (Bertram u. Helle) 1102.
Fenchon (Bertram u. Helle) 1102. — Einw. v. Schwefels. (Marsh) 196.
Fenchylacetat (Bertram u. Helle) 1102.
Fenchylalkohol (Bertram u. Helle) 1102.
Fenchylbenzoat (Bertram u. Helle) 1102.
Fenchylformiat (Bertram u. Helle) 1102.
Fenchylphenylurethan (Bertram u. Helle) 1102.
Fenchylphtals. (Bertram u. Helle) 1102.
Fergusonit (Prior) 621.
Ferment, diastatisches, im Hühnerei (Müller u. Masuyama) 1136. — unorganisiertes. der Milch (v. Freudenreich) 1137.
Fermente, anorgan. (Bredig u. v. Berneck) 323. — Funktion im Leben der Pflanze (Soave) 557. — zur Kenntnis (Friedenthal) 1136. — Studien (Chodat) 1250.
Fermentlösungen, neue Methode zur Best. d. Wirksamkeit (Friedenthal) 242.
Ferrhämin (Eichengrün) 145.
Ferrifluorid, Doppelsalze (Weinland und Köppen) 96.
Ferripyrophosphat, löslich (Ridenour) 834.
Ferrisulfate, natürliche (Scharizer) 919.
Ferrocyanwasserstoffsäure (Müller) 174.
Fervin (Eichengrün) 144.
Fett, Beförderung durch Pumpen (Dubuisson) 696*. — Best. in d. Milch (Lésé) 69; in Molkereiprodd. (Lindet) 1108. — Emulgieren (Schach) 1007*. — Entstehung aus Eiweifs (Pflüger) 50. — Sterilisieren (Dubuisson) 1007*. — Umwandlung in Glykogen (Bouchard u. Desgrez) 959.
Fettamine, Einw. v. H_2O_2 (Mamlock und Wolffenstein) 454.
Fettanalyse, Wert d. Acetylzahl (Lewkowitsch) 375.
Fette, Best. der Jodzahl (Bellier) 1109. — Ranzidität (Nagel) 713. — Schnelligkeit der Assimilation (Mosso) 870. — Verdaulichkeit im Darmkanal (Lührig) 683. — Verseifungsgeschwindigkeit (Kreis u. Wolf) 376.
Fettextraktion, Apparat (Frühling) 892.
Fettindustrie, Entwickelung im 19. Jahrh. (Bornemann) 634. 789. 1047.
Fettsäuren, Acidimetrie (Imbert u. Astruc) 370. Best. des Erstarrungspunktes (Freundlich) 68. — Einw. von Essigsäureanhydrid (Albitzky) 757. — freie, Best. im Olivenöl (Moore) 1040; massanalytische Best. (Swoboda) 1039. — halogensubstituierte (de Barr) 14. — Jodierungsverss. (Sernow) 960. — Konstitutionsbest. Crossley u. Le Sueur) 167. 326.
Feueranzünder (Schütz) 1147*.
Feuerfester Überzug, Darst. (Engels) 77*.
Feuerfestmachen (Dopp. sen.) 1255*.
Fibrin, krystallisiertes (Maillard) 479. — Verdauung durch Papain (Harlay) 676. — Verteilung des N (Hausmann) 726.
Filter (Fokchaner) 790*; (Knoble) 930*; (Wilson) 1118*.
Filterabflufsröhre (O. H. u. W. M. Jewell) 76*.
Filteranlagen (Springmann) 1118*.
Filterbehälter, Entfernung von Schwimmstoffen (J. u. F. Fischer) 383*.
Filterdichtung (Haas) 526*.
Filterplatten (Dame, Pottevin und Pistor) 790*.
Filterpresse zum Gebrauch im Laboratorium (v. Loeben) 81.
Filterpressen (Sommer) 930*; (Wallstab) 1118*.
Filtration schwer filtrierbarer Flüssigkeiten (Krefting) 930*.
Filtriervorrichtung (Witt) 2.
Firnisse, Verfälschung (Charitschkoff) 458.
Fisch, Einsalzen (Pettersen) 1252.
Fische, Aufreihen an Draht (Helliesen) 862*.
Fischgifte, indische (Van Sillevoldt) 206.
Fischguano, Felddüngungsverss. (Bässler) 431.
Fischräucherapp. (Prignitz etc.) 1006*.
Flachs, Rösten (Lambling) 1004*.
Flammofen (Correa y Aguirre) 528*.
Flanellstoffe, Fälschungen in England 265.
Flaschengläser, Zus. (Dralle) 1043.
Flavazin (Reverdin) 1047.
Flavindulinchlorhydrat (Hantzsch u. Oswald) 597.
Flavinduline (Kehrmann u. Stoffel) 614.
Flavon, Aufbau (v. Kostanecki u. Tambor) 552.
Flavopurpurin (Farbwerke) 741*.
Fleisch, Einsalzen (Pettersen) 1252. — Kraftwert (Pflüger) 915. — der Säugetiere, Zus. u. Nährwert (Balland) 732. — Stempelung (Leonhardi) 159*. — Zusatz von schwefligsauren Salzen (Bornträger) 682.
Fleischfaser, Überführung in Albumosen (Pichelbaum) 1008*.
Fleischkonserven, Zinngehalt (Wirthle) 925.
Fleischnahrung, Kot (Micko) 917.

eischwaren, Trocknen und Konservieren (Opitz u. Jahrsetz) 696*.
ügelwerktrommel (Diehl) 1004*.
üssige Schwefelphosphide, Überführung in feste (Biermann) 79*.
üssigkeiten, Association der Moleküle (D. Berthelot) 709. — Minimalvolum (Berthelot) 799.
üssigkeitsmessung (Rabe) 795.
uor, Darstellung durch Elektrolyse in einem App. aus Cu (Moissan) 1155. — Einw. auf Glas (Moissan) 89. 1155. — elektrochem. Verf. (Abegg u. Immerwahr) 532.
uoren, Brechungsvermögen (Chilesotti) 797. — Kondensationsprodd. (Thiele) 976.
uorenoxalester (Wislicenus) 864.
uoreszenz, Beziehung durch Konstitution Hewitt) 450. — durch Röntgen- und Becquerelstrahlen (Bary) 894.
uoreszierende Stoffe, Wirkung auf Infusorien (Tappeiner) 618.
uorhyperborate (Melikoff und Lordkipanidze) 90. 277. 1091.
uorhyperborsäure (Melikoff u. Lordkipanidze) 277.
uorindin (Kehrmann u. Stoffel) 615.
uoroform, Darst. (Valentiner u. Schwarz) 524*. — luftfreies, Darst. (Valentiner u. Schwarz) 886*.
uoronderivv. (Weidel u. Pollak) 602.
uorpyrohyperborsäure (Melikoff u. Lordkipanidze) 91.
uorverbindungen, organ. (Valentiner) 145.
uorwasserstoff, Einw. auf Glas (Moissan) 89. 1155. — volumetr. Zus. (Moissan) 711. 1155.
ußeisen, Best. d. S (Riemer) 61.
ußsäure, Verwendung bei der Zuckerfabrikation (Verbiese) 632.
rmaldehyd, Anlagerung an Lutidin Engels) 1108. — Best. (Clowes u. Tollens) 374; (Wolf) 692. — Best. in der Luft (Wintgen) 68. — Darst. (Klar) 082*. — Desinfektion (Enoch) 511. — Einw. auf Arylhydroxylamine (Bamberger) 969. — Erzeugumg (Sedan und Traissinet) 384*. — Kondens. mit Malonsäureester (Bottomley und Perkin jun.) 02. — physiol. Wrkg. (Bruni) 51. — Rkk. (Goldschmidt) 691; (Pilhashy) 924; Amthor) 1105. — V. in den Pflanzen Pollacci) 821. — zu Zwecken d. Wohungsdesinfektion (v. Walther u. Schlossmann) 263.
maldehydbenzylphenylhydrazon (Ruff . Ollendorff) 19.
manilid (Goldschmidt) 543.
mazylbenzolsulfosäure (Fichter und chiess) 853.
mazylreihe, Farbstoffe (Fichter und chiess) 852.
Formhydroxamsäure, Isuretin, Beziehungen zur Knallsäure (Biddle) 172.
Formhydroximsäurederivate (Biddle) 174.
Formin (Merck) 684.
Formose, Darst. mittels amorphen Bleihydroxyds (de Bruyn u. Van Ekenstein) 329.
Formoxim (Bamberger u. Müller) 326.
Formoximnitrat (Bamberger, Müller und Heiser) 326.
Formulateur Helios (Eichengrün) 143.
Formylanisidin (Diepolder) 291; (Goldschmidt) 543.
Formylinden (Thiele) 976.
Formylphenetidin (Springer) 620.
Formylphenylessigester (Börner) 122.
Formylphenylessigsäureäthylester (Börner) 123.
Formylphenylessigsäuremethylester (Börner) 122.
Formylphenylester, F. (Wolf) 1098.
Fortoin (Overlach) 872.
Framblau (Reverdin) 1047.
Frangulaemodin (Österle) 423.
Frauencaseïn (Kobrak) 1134.
Frauenmilchfäces, organischer Phosphor (Müller) 916.
Früchte, Konservieren (Firminhac) 697*.
Fruktose, Oxydation (Smith und Tollens) 1207. — Verbb. mit den Erdalkalihaloiden (Smith u. Tollens) 1206.
Fuchsinschweflige S. (Hantzsch und Osswald) 596.
Fucose aus Traganth (Widtsoe u. Tollens) 405.
Fütterungsverss. (Kornauth) 832. — mit einem Hunde (Kornauth) 865.
Fumarsäure, Acidität (Astruc) 514.
Fumarsäureester, Kondens. mit Benzylcyanid (Henze) 974.
Furalmalonsäureester (Sandelin) 656.
Furbernsteinsäure (Sandelin) 656.
Furbernsteinsäuremonamid (Sandelin) 656.
Furfuralazin (Minunni u. Carta-Satta) 334.
Furfuralbenzoylhydrazin (Minunni u. Carta-Satta) 335. 340.
Furfuralbisphenylmethylpyrazolon (Tambor u. Licinski) 979.
Furfuralphenylmethylpyrazolon (Tambor u. Licinski) 979.
Furfurchlorphenylakrylsäurenitril (Walther u. Wetzlich) 910.
Furfurol (Schimmel & Co.) 907; (Hilger u. Dreyfus) 1217.
Furfuryläthenyltricarbonsäuretriäthylester (Sandelin) 657.
Furfurylbernsteinsäure (Sandelin) 657.
Furfurylmalonsäure (Sandelin) 657.
Furimidomethylester (Wheeler u. Atwater) 719.
Furmethylketon (Sandelin) 657.
Furoylessigsäure (Sandelin) 657.
Furylcyanpropionsäure (Sandelin) 656.

Furylessigsäureäthylester (Sandelin) 657.
Fuselöl (Illges) 492*.
Futtermittel, Best. der resorbierbaren Eiweißstoffe (Bülow) 831.

Gadoliniterden, neues Trennungsverfahren (Muthmann u. Böhm) 397.
Gadolinium, Atomgew. (Meyer) 7. — Verbb. (Benedicks) 396.
Gadoliniumchlorid (du Bois u. Liebknecht) 94.
Gärbottichkühlschlange (Vogel) 882*.
Gärgefäfs (Hafslacher) 697*.
Gärung (Wolf) 52. — Einfl. d. schwefligen Säure (Müller-Thurgau) 52. — schleimige (Troili-Petersson) 307. — schwer vergärbarer Zucker (Bendix) 1136.
Gärverfahren (Kropf) 882*.
Gaiaform (Eichengrün) 143.
Gaiaophosphal (Eichengrün) 143.
Galaktase (Babcock u. Russell) 430. 508. 560; (v. Freudenreich) 1137.
Galaktoaraban (Hilger u. Dreifus) 1218.
Galoktogen 1208.
Galaktonsäurelaktonhydrat (Clowes u. Tollens) 455.
Galaktose (Widtsoe und Tollens) 405. — Gärung (Dienert) 1083.
Galaktosephenylosazon (Neuberg) 106.
Gallacyaninfarbstoffe, violett bis blau färbende, Darst. (Durand, Huguenin & Co.) 382*.
Galle, Einw. auf die Verdauung (Zuntz u. Ussow) 1185. — als Verdauungssaft (Bruno) 916.
Gallenfarbstoff, Nachw. in d. Fäces (Schorlemmer) 1309.
Gallocyanine, Leukoderivv. (Durand, Huguenin & Co.) 1188*.
Gallotannin (Perkin) 669.
Gallusgerbsäure (Perkin) 669.
Gallussäure, Best. (Jean) 1107.
Gallussäuretriphenylsulfonsäureäther (Georgesco) 543.
Galvanisierung kleiner Gegenstände (Paul) 933*. — sperriger Gegenstände (Beckmann) 527*.
Garne, Behandlung (Simon) 699*. — Paraffinieren (Gerst) 1052*.
Garnhaspel (Krifsmanek u. Audenrieth) 1255*.
Garnspannvorrichtung (Römer u. Hölken) 698*.
Garnsträhnen, Behandlung (Schneider) 698*.
Gas aus Müll (Pilous, Ottermann & Co.) 638*. — Verflüchtigung durch Selbstabkühlung (Newth) 1063.
Gasabsorptionsapparat (Gautier) 794.
Gasanalyse, App. (le Docte) 1116*. — technische (Schmidt) 923.
Gasbrenner (Lacroix & Co.) 1117*.
Gasdruck, Regelung (Otto & Co.) 1004*.
Gase, Absorption durch Fll. (Cellarius u. Lehmann) 636*. — Fördern bestimmter Mengen (Baldo) 1116*. — Löslichkeit in W. (French u. Ashworth) 452. — der Quellen des Mont-Dora (Parmentier und Hurion) 1239.
Gasentwickelungen, Messen (Job) 1185.
Gasentwickelungsapparat (Lane) 635.
Gaserzeuger (Bellon - Lencauchez) 157*; (Humfrey) 838*.
Gasfilter (Arndt) 1118*.
Gasgemische, Trennung (Blau) 929*. — Verflüssigung (Caubet) 941. — Zerlegung (Kaliwerke Aschersleben) 929*.
Gasglühlicht (Salzenberg) 1005*. — Glühkörper (Sieverts) 157*.
Gasglühlichtapparate, Beschlag (Killing) 154.
Gasglühlichtbrenner (Denayrouge) 525*.
Gashaltige Flüssigkeiten (New Era) 881*.
Gasluftgemisch für Beleuchtungszwecke (Füller) 447*.
Gasmessung (Rabe) 795.
Gasöfen, Entw. v. CO (Gärtner) 1231.
Gasometer (Lüllemann u. Matthew) 63[illegible]*. — für konstanten Druck (Riban) 890.
Gasreiniger (Merz) 157*; (Wenner) 1004*; (Zschocke) 1146*.
Gasretorten, Ausschaltevorrichtung (Besenfelder) 883*.
Gassammelglocken, Rückschlagventil (Trendel) 447*.
Gasselbstzünder (Deutsche Gasselbstzünderaktienges.) 838*; (Klinger) 1146*.
Gaswaschapparat (Gautier) 794.
Gaswasser, Unters. (Herting) 268.
Gaultherolin (Eichengrün) 145.
Geflügelmist, Bedeutung als Düngemittel (Ullrich) 430.
Gefriermethode in verd. Lsgg. (Wildermann) 87. 647.
Gefriermethoden (Wildermann) 389.
Gefrierpunkt wss. Lsgg. von Nichtelektrolyten (Loomis) 897.
Gefrierpunktserniedrigungen, anormale (Jones u. Chambers) 708.
Gefrierpunktskurve von W., welches HCl u. Phenol enthält (Emery u. Cameron) 1060.
Gefriertemperatur, wahre und scheinbare (Wildermann) 389.
Gelatinefäden, Herst. (Dye) 640*.
Gelatinierung in umkehrbaren kolloidalen Systemen (Hardy) 898.
Gemische, flüssige, von konstantem Siedepunkt (Ryland) 9.
Gentisinaldehyd, Darst. (Geigy u. Co.) 523*.
Gentisinsäure (v. Kostanecki u. Schmidt) 551.
Geoform 216.
Geokronit (Guillemain) 57.
Geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges (Hibsch) 311.
Geranial (Thiemann u. Kerschbaum) 1023.

iniol (Labbé) 258. — Trennung von tronellol (Flatau u. Labbé) 882*.
iniumöle (Jeancard u. Satie) 348.
iniumsäure, isomere, Synthese (Tiemann Tigges) 656.
ıen mit Aluminiumsulfit (v. Günzburg) 0*; Gleichstrom (Zerenner) 1004*. — n Häuten (Durand) 639*.
ımaterial, Analyse (Paessler) 1001.
ımaterialien, Prüfung (Ullmann) 70; einemann) 518.
ıstoff, Best. (Specht u. Lorenz) 788.
ıung mit Pikrinsäure (Wartenberger) 9*. — schnell (Koch) 1004*.
ıchssinn (Erdmann) 674. 824. 1032; esse) 728. 824; (Walbaum) 1134.
ıchstoffe, Verh. gegen fl. Luft (Erdmann) 906.
hmack saurer Salze (Kahlenberg) 750.
tz, Boyle'sches, Abweichungen (Verıaffelt) 273. — von Dulong u. Petit apleton) 710; (Richarz) 1195. — Falay'sches, bei d. Elektrolyse geschm. lze (Helfenstein) 893. — thermochem. gröfsten Arbeit (Reychler) 162.
tze in d. organ. Chemie (Michael) 247.
eine, Entw. (Spring) 687. 873. — ital. lkan. (Washington) 570. — sedimene, Portugals (Bleicher) 780. — vulkache, homogene Einschlüsse (Lacroix) ı.
eide, Weichen (Finitzer) 882*.
eidekorn, Weichen und Lüften (ten ornkaat-Koolman) 882*.
ebe, Spannen, Trocknen u. Carbonien (Krantz) 383*.
chte, Aichung (Richards) 889.
chtssätze, Veränderung (Thiele) 1185.
irze, Fälschung 566; (Mansfeld) 564.
, chemisches Verh. im Organismus obert) 617; (Fraenkel) 775.
(Colomba) 310. — Entwässerung nino) 1287.
agerstätten in d. Umgebung v. Oulx olomba) 310.
lothyrin (Eichengrün) 144.
lulae bronchiales siccatae (Eichenn) 144.
Entfärben (Moser) 1144*. — Konst. lkowski; Cedivoda) 1041. — Lüsteroen (Zsigmondy) 1144*. — Versilbern r Vergolden (The Improved Electric ıw Lamp Co.) 156*.
ehälter, Verschlufs (Soc. Chimique) *.
ormen, Schmiermittel (Beyreuther) 5*.
ohlgegenstände, Erzeugung (Blair u. rs) 837*.
öhren, Herst. (Houghton) 1144*. — ibrierung (Hulett) 1122.
ıfeln, Darst. imprägnierter matter chen (Nedwig & Co.) 446*. — Herst.
(Sievert) 637. — mit Metallüberzug (Sievert) 936*. — verzierte (Sievert) 936*.
Glasur, flüssige (Wessel) 936*.
Glasuren, bleihaltige u. -freie (Rix) 1043.
Glauconinsäuren (Doebner) 819.
Gleichgewicht, chem. (Daneel) 5; (Rothmund) 278; Demonstration (Duden) 665; bei vier gasförmigen Stoffen (Pélabon) 710. — physiko-chem. (Lewis) 3. — im System: W., Phenol u. Aceton (Schreinemakers) 942; W., Phenol und δ-Weinsäure oder Traubensäure (Schreinemakers) 942.
Gleichgewichte, chemische, numerische Gesetze (Boudouard) 452. 749. — falsche (Bodenstein) 163. — im System: W., Phenol u. Anilin (Schreinemakers) 9. — mit zwei fl. Phasen (Alkalisalz, W. und A.) (de Bruyn) 530.
Gleichgewichtserscheinungen zwisch. einer S. $Zn(OH)_2$ u. NH_3 (Herz) 649.
Gleichgewichtsstudien über d. System W., Salmiak, Eisenchlorid (Mohr) 388.
Glimmer, Zusammenhang zwischen optischem Axenwinkel u. chem. Zus. (Zschimmer) 58.
Glimmertrachit (Washinton) 570.
Globin, Verteilung des N (Hausmann) 726.
Globon (Eichengrün) 145.
Globulin, Verteilung des N (Hausmann) 726; siehe: Serumglobulin.
Gluboline (Marcus) 46.
Glucodextrine (Syniewski) 20.
Glucose (Syniewski) 20; (Widtsoe u. Tollens) 405. — Anw. als Zusatz zum Wein (Comboni) 1045; siehe: Stärkezucker.
Glucosebenzylphenylhydrazon (Ruff und Ollendorff) 19.
Glucosebromphenylosazon (Neuberg) 106.
Glucosephenylosazon (Neuberg) 106.
Glucosid v. Curanga amara (Boorsma) 298.
Glucosid, neues, aus der Weidenrinde (Jowett) 1102. 1224.
Glucoside, synthetische Darst. (Ryan) 201. — Zuckerbestandteile (Votoček) 816.
Glucuronsäure (Neuberg) 106. — Phenylhydrazinverbb. (Mayer) 284.
Glucuronsäuren, gepaarte, Nachw. u. Vork. im Harn (Mayer u. Neuberg) 1000; Bildung im Körper (Brahm) 51.
Glühkörper (Langhans) 933*. — arsen- und antimonhaltige (Ch. Fabr. f. Beleucht.-W.) 838*. — Darst. (Langhans) 156*. — elektrische (Gans) 1151*. — Herst. (Voelker) 1005*. — mit Metalloxydüberzug für elektrische Glühlampen (Kaufmann) 77*. — selbstzündender (Boehm) 638*.
Glutarderivate (Minozzi) 968.
Glutarimid (Dieckmann) 715.
Glutarimidoxim (Dieckmann) 715.
Glutarsäure (Dieckmann) 715; (Meerburg) 757. — acidimetr. Wert (Massol) 535. — Derivate (Meerburg) 169.

Glutarsäureamid (Meerburg) 757.
Glutarsäurecyanbuttersäure (Dieckmann) 715.
Glutarsäuredimethylamid (Meerburg) 169.
Glutarsäuremethylamid (Meerburg) 169.
Glutarsäuremethylester (Meerburg) 169.
Glutekton (Eichengrün) 145.
Glutin (Mörner) 45.
Glutinpeptonbromhydrat (Levites) 427; (Paal) 674.
Glutinpeptonjodhydrat (Levites) 427; (Paal) 674.
Glycerin, Best. (Donath u. Ditz) 325. — Eigenschaften (Struve) 1123. — Esterifikation durch Phosphorsäure (Imbert u. Belugon) 13. — Gewinnung aus Seifenmutterlaugen (Davis) 1045.
Glycerinaldehyd, Diäthylacetat (Wohl u. Neuberg) 103.
Glycerinphosphorsäure, therapeut. Wirkung (Bardet) 1036.
Glycerinseifen, Best. v. Zucker (Freyer) 693.
Glycyrrhizin, Best. im Succus Liquiritiae (Hafner) 68.
Glykogen, Best. im Pferdefleisch (Haywood) 787. — Isolierung (Breustedt) 482. — der Leber während der Schwangerschaft (Charrin u. Guillemont) 825. — Reindarst. (Bendix u. Wohlgemuth) 1207.
Glykol der Furanreihe (Lindauer) 607.
Glykolaldehyd, Bildung von Akrosäure (Jackson) 285. 505.
Glykokoll, Acidimetrie (Imbert u. Astruc) 370.
Glykokollamidobenzoësäureester (Einhorn) 884*.
Glykokollamidocarbonsäureester (Einhorn) 1115*.
Glykokollphenolester, Darstellung(Einhorn) 270*.
Glykolsäure (Hentschel) 350; (Smith und Tollens) 1207; (Umber) 776.
Glykuronsäure, Bedeutung für d. Phenylhydrazinprobe im Harn (Mayer) 284.
Glyoxal, Kondensation mit Isobutyraldehyd (v. Hornbostel u. Siebner) 13.
Glyoximbromphenyläther (Bamberger und Stiegelmann) 971.
Glyoximchlorphenyläther (Bamberger und Tschirner) 970.
Glyoximphenyläther (Bamberger u. Blaskopf) 970.
Gold, Hydrolyse einiger Chlorverbb. (Kohlrausch) 1190. — Nachw. kleiner Mengen (Döring) 516. 734. — spez. Wärme (Tilden) 1059.
Goldaluminiumlegierungen (Heycock und Neville) 166.
Goldcarbid (Mathews u. Watters) 755.
Goldgänge in Australien und Neuseeland (Don) 781.
Graftonit (Penfield) 483.
Granatankerne, optische Eigenschaften (Piccinini) 140. 820.
Granatwurzelrinde, Alkaloidgeh. (Beckurts) 612.
Granit d. Pyrenäen (Lacroix) 313.
Granite, querführende aus Madagaskar (Lacroix) 1238.
Granodiorit (Lindgren) 1078.
Graphit, Best. durch Verlust (Auchy) 627. — Herst. im elektr. Ofen (Acheson) 501.
Gravitoaffinität (Vaubel) 1193.
Grenzdextrin (Syniewski) 20.
Grenzkohlenwasserstoff, Darst. (Wolkow u. Menschutkin) 954.
Grubengase, Anzeigen u. Verzehren (Henrich) 383*.
Gründüngungsgewächse, Zus. (Immendorff) 358.
Gruppen, m-orientierende (Lapworth) 1273.
Guacamphol (Eichengrün) 143.
Guaiamar (Endemann) 619.
Guajacolum cacodylicum 1301.
Guajaform 216.
Guajakol, Chloracetylester (Einhorn) 271*. — Tetrahalogenderivate (Cousin) 182.
Guajakolkakodylat (Barbary) 620.
Guajakoxyacetphenetidid (Bischoff) 1287.
Guajakoxacetsäure (Lederer) 1116*.
Guajakoxybuttersäure (Bischoff) 1287.
Guajakoxyisobuttersäure (Bischoff) 1287.
Guajakoxyisovaleriansäure (Bischoff) 1287.
Guajakoxylacetamid (A.-Ges. f. Anilinfabr.) 1177*.
Guajakoxymalonsäure (Bischoff) 1287.
Guajakoxypropionsäure (Bischoff) 1286.
Guajakoxypropionylphenetidid (Bischoff 1286.
Guanidin (Traube u. Schwarz) 28.
Guanidylisobutyldimethylaminodihydropyrimidin (Traube u. Schwarz) 28. 29.
Guanin, Synthese (Traube) 1272.
Gujasanol 355.
Gulosazon (de Bruyn u. van Ekenstein) 758.
Gummi, arabisches, Unterscheidung (Bornträger) 1109). — Verbreitung in Moringa (Jadin) 821.
Gummiartiger Stoff (Deborde) 839*.
Gußeisen, Best. d. graphitischen Kohlenstoffs (Ford u. Bregowsky) 371.
Guttapercha, Behandlung (Répin) 640*.
Gynocardiaseife (Unna) 619.

Hadromal (Czapek) 1031.
Hämaboloid (Eichengrün) 145.
Hämanutrid (Eichengrün) 144.
Hämatin, Spaltungsprodd. (Küster) 728.
Hämatinsäure (Küster) 728.
Hämatinspektum, neutrales (Arnold) 208.
Hämatit (Colomba) 310.
Hämatoxylin (Gilbody u. Perkin jr.) 298.
Hämatoxylin (Perkin jr. u. Yates) 1293.

.rte der einfachen Körper (Rydberg) 1197.
iute, Äschern u. Gerben (Diehl) 1148*. — Bearbeitung (Vaughn Machine Comp.) 193*. — Enthaaren (Burton) 1152*. — Gerben und Färben (Burton) 1152*. — Gerbverfahren (Durand) 689*.
.ferpflanze, Wasserverbrauch (v. Seelhorst) 364.
.logene, Best. in organ. Verbb. (Valeur) 317. 574. — isomorphe Vertretung mit HO (Fels) 951.
.logenthymochinonoxime, Konst. (Kehrmann u. Schoen) 255.
.logenverbb., organische, Zers. in amylalkoholischer Lsg. durch Na (Löwenherz) 895.
.nf, Rösten (Lambling) 1004*.
.rn, Auftreten d. Kohlehydrate (Rosenfeld) 657. — Ausscheidung d. Natriumkakodylates (Imbert u. Badel) 829. — Best. der Harnsäure (Jolles) 1105; des Hg (Schuhmacher u. Jung) 516; (Höhnel) 527; (Eschbaum) 628; der reduzierenden Kraft (Rosin) 48; (Spiegel und Peritz) 575; des Zuckers (Schoorl) 318. — diabetischer, Best. d. Zuckers (Patein und Dufau) 69. 229. — Einfl. d. Theïns auf d. Ausscheidung v. Alkalien (Katsuyama) 49. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd (Cotton) 50. — Glykolyse (Pierallini) 328. — Nachw. kleiner Mengen Zucker (Eschbaum) 1089; von Phenetidin (Edlefsen) 573. — Oxydation (Cotton) 483. — Phenylhydrazinprobe (Mayer) 284.
.rnindican, Best. (Wang) 48.
.rnsäure, aromat. Derivate (E. Fischer) 306. — Best. (Wörner) 318; im Harn (Jolles) 1105. — Einw. von Jodlsgg. u. alkal. Permanganatlsg. (Jolles) 730.
.rnsäuren, alkylierte Formaldehydverbb. (Boehringer & Söhne) 1084*. — methylierte, Darst. (Boehringer & Söhne) 270*.
.rnsäurereihe (Berthelot) 590.
.rnstoff, Bildung (Michael) 247; (Bredt und Hof) 421. — Darst. aus Guanidin (Flemming) 505. — klinische Bestimmung (Amann) 1247. — $(NH_2 \cdot CO)_2N_2C_6H_{10}$ (Esch u. Marckwald) 850. — Zers. durch Mikrococcus ureae (Burchard) 561.
.rnstoffchlorid, Darst. (Rupe u. Labhardt) 549.
.rnstoffe, Sauerstoffäther (Stieglitz und Mac Kee) 848. — substituierte Einw. saurer Reagenzien (Dains) 1127.
.rrachkäse (Laxa) 54.
.rze, Best. in Seifen (Smetham u. Dodd) 378.
.rzöl (Krämer u. Spilker) 297.
.ut, tierische, Gerbung (Ziegler) 159*.
.utpulver, Fütterungsverss. (Kornauth) 365.
.donal (Goldmann) 1208.
Hedrumite (Brögger) 221.
Hefe, Anpassung an d. Zuckerart (Dienert) 1033. — biol. Bedeutung der Zymase (Lindner) 1033. — Gewinnung des Protoplasmas (de Meulemeester) 492*; des Zellsaftes (Rückforth) 882*. — Nukleïnsäure (Herlant) 870. — Selbstgärung (Lintner) 54. — Verwertung f. Nahrungszwecke (Wegener) 1149*.
Hefen des Genfer Weinlandes (Lendner) 1251. — Vermehrung ohne Gärung (Rosenstiehl) 507.
Hefepreſssaft u. Fällungsmittel (Albert u. Buchner) 677. 678. 1034.
Heizgas, Analyse (Thomas) 369. — aus organ. Abfällen (Loos und Ottermann) 1146*.
Heizgase, N-arme, aus KW-haltigen Brennstoffen (Blaſs) 1146*.
Helium, Durchgang d. Elektrizität (Strutt) 747. — Effusionsgeschwindigkeit (Donnan) 1196. — Löslichkeit im W. (Estreicher) 276.
Hemipinsäure (Pschorr u. Sumuleanu) 122. Hemipinsäure, Verbrennungswärme (Leroy) 661.
Heptabromxylenol (Auwers und Burrows) 41.
Heptamylaminoktaspartid (Schiff u. Betti) 718.
Heptanolsäure (Baeyer u. Villiger) 1023.
Heptylamin (Kishner) 958. — Benzolsulfamide (Marckwald) 287.
Heptylhydrazin (Kishner) 653. 958.
Heptylhydrazylphenylsulfoharnstoff (Kishner) 653.
Heptylphenylsulfoharnstoff (Kishner) 653.
Herapathit (Ver. Chininfabriken) 319*.
Heroin (Eichengrün) 143.
Heterocyklische Verbb. Bildung (Ruhemann u. Stapleton) 547. 816.
Heteoromorphit (Spencer) 569.
Heteroxanthin (Krüger) 211.
Hetokreosol (Eichengrün) 143.
Hetol (Eichengrün) 143.
Heulandit (v. Jeremejew) 921.
Heumit (Brögger) 220.
Hexaäthylidentetramin (Kudernatsch) 901.
Hexabrombenzol (Jacobson u. Loeb) 809.
Hexahydrobenzylamincarbonsäure (Einhorn; Einhorn u. Ladisch) 418.
Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure (Einhorn) 418; (Einhorn u. Papastavros) 419.
Hexahydrodioxyterephtalsäureäthylester (Stolle) 588.
Hexahydromellithsäure (Stefani) 812.
Hexahydrophtalsäure (Werner u. Conrad) 125.
Hexahydroxylylsäure (Leeds u. Perkin jun.) 546.
Hexamethylen, Refraktion u. magnet. Rotation (Young u. Fortey) 658. 1014,

Hexamethylentetramin, Halogenderivv. (Höhnel) 1092.
Hexamethyloktohydroxanthendion (Vorländer u. Kalkow) 129.
Hexamethylrosanilinchlorid (Hantzsch und Osswald) 597.
Hexamethyltetramin, Halogenderivv. (Höhnel) 409.
Hexamylaminoktasparlid (Schiff u. Betti) 718)
Hexan (Hofer) 801; (Kishner) 958. — Oberflächenspannung (Dutoit und Friderich) 533.
Hexonbasen, Benzoylierung (Lawrow) 46.
Hexylamin (Kishner) 957.
Hexylhydrazin (Kishner) 957.
Histidin, Nachw. (Schulze u. Winterstein) 44. — Vork. in Keimpflanzen (Schulze) 45.
Hochmoorboden (Immendorff) 358.
Hochofenschlacken, graumelierte (Lunge) 1173.
Hohlkörper, Auskleiduug mit Glas (Bergier) 1144*.
Holz, zu imprägnierendes, Vorbehandlung (Bachert u. O'Neil) 158*. — Verzierungen (Thür) 1053*.
Holzabfälle, Verkohlung (Fischer) 789.
Holzessig, Reinigung (Akt.-Ges. f. Treber-Trocknung) 885*.
Holzfläche, Verzierung mit Gelatinefolien (Langbeck & Co.) 493*.
Holzstöpsel, Herst. (Lefranc) 889*.
Holzstoff, neue Rk. (Seidel) 443.
Holwaren, Darst. eines steinartigen Überzuges (Aulich) 158*.
Homoapocinchen (Koenigs) 476.
Homoapocinchensäure (Koenigs) 477.
Homocamphoronsäure (Lapworth u. Chapman) 766. 1026.
Homodihydroisolauronamin (Blanc) 348.
Homokresol (Eichengrün) 144.
Honigtau v. Evonymus japonica (Maquenne) 250.
Honthin (v. Sztankay) 148.
Hopfen, Unterscheidung von Quassia (Chapman) 693.
Hopfenbittersäure, Wirkung auf d. menschl. Organismus (Velich) 1045.
Hornblende, neue Varietät (Penfield) 484.
Horneiweifs (Bourquelot u. Hérissey) 557. 727. 1133.
Hornsubstanz, Spaltungsprod. (Mörner) 46.
Hühnerei, diastatisches Ferment (Müller u. Masuyama) 1136. — Zus. (Juckenack) 304.
Hühnereier, Verteilung der Nährstoffe (Lebbin) 1232.
Humulen (Fichter u. Katz) 127.
Humussäureverfahren (Hoffmeister) 361.
Hurin (Surie) 1211.
Hydracellulose, neue Rk. (Seidel) 443.
Hydragogin (Eichengrün) 144.
Hydrakrylsäure (Wöhlk) 962.
Hydratationserscheinungen bei org. Verb. (Berthelot) 1122.
Hydrate in Lsg. (Bancroft) 242.
Hydrazine, unsymmetrische disubstituierte (Labhardt u. v. Zembrzuski) 32.
Hydrazinphenolat (Cazeneuve u. Moreau) 291.
Hydrazinsalicylsäure (Auden) 205.
Hydrazobenzol (Manchot) 133. — Nitroderivv. (Werner und Stiasny) 130. — Oxydation (Bistrycki) 660.
Hydrazobenzoldisulfosäure (Wülfing) 1175*.
Hydrazomethyltriazol (Manchot) 133.
Hydrazotoluol (Bistrzycki) 660.
Hydrazotriazol (Manchot) 133.
Hydrazoverbindungen, Unterscheidung durch Brom (Armstrong) 290.
Hydrindamin, Camphersulfonate (Kipping) 767.
Hydrinden (Moschner) 861.
Hydrindenderivv., neue Bildungsweise (Schmidt) 666.
Hydrobenzoin (Walther u. Wetzlich) 919 (Japp u. Moir) 1225.
Hydrochinon (Thiele und Meisenheimer) 810.
Hydrochinoncarbonsäure (v. Kostanecki u. Schmidt) 551.
Hydrochrysochinon (Manchot) 133.
Hydroembeliasäure (Heffter u. Feuerstein) 606.
Hydrogasometer (Benoit) 1188.
Hydroisobutyrylaceton (Franke u. Kohn) 403.
Hydrolyse, quantitative Best. (Hantzsch u. u. Farmer; Hantzsch u. Schümann) 10[illegible]. 109.
Hydromellithsäure (Stefani) 812.
Hydromethylglauconinsäure (Doebner und Bischkopff) 819.
Hydroresorcin, Formaldehydverbb. (Vorländer u. Kalkow) 128. — Verbb. mit aromatischen Aldehyden (Vorländer u. Strauss) 129.
Hydroretenchinon (Manchot) 133.
Hydroschweflige Säure (Bernthsen u. Bazlen) 398.
Hydrosilikate, neue (Zambonini) 366.
Hydrosole, Beständigkeit (Hardy) 899.
Hydrotetrazin (Hantzsch u. Silberrad) 45[illegible]
Hydrotetrazincarbonsäure (Hantzsch und Silberrad) 459.
Hydrotimetrische Methode (Venturoli) 124[illegible]
Hydrotropidin (Willstätter u. Iglauer) 116[illegible]
Hydroxybenzylidenbornylamin (Forster) 198.
Hydroxyhexahydroxylsäure (Lees u. Perkin jun.) 546.
Hydroxylamin (v. Pechmann) 762. — Elektrolyse (Szarvasy) 465. 1219. — Oxydation (v. Knorre u. Arndt) 394.
Hydroxylaminoacetophenon (Camps) 13[illegible].

Hydroxylaminobenzylalkohol, Anhydrid (Bamberger u. Blaskopf) 970.
Hydroxylaminocamphan (Forster) 544.
Hydroxypyrocamphersäure (Gardner) 666.
Hydroxytriazole, C-substituierte (Young u. Witham) 474. 818. — substituierte (Young u. Witham
Hygiene, öffentliche, in Rumänien (Felix) 263.
Hygrinsäure (Willstätter) 1156.
Hygrinsäureäthylester (Willstätter) 1157.
Hygroskopische Substanzen, Schutz gegen Wasseraufnahme (Morck) 525.
Hyoscyamus niger, Best. d. Alkaloidgehaltes (Schmidt) 376.
Hyperlipasisch (Achard u. Clerc) 265.
Hypochlorite, elektrolytische Darstellung (Sieverts) 393.
Hypojodite, Best. (Orton u. Blackman) 1309.
Hypolipasisch (Achard u. Chlerc) 265.
Hypoxanthin, Verbrennungswärme (Berthelot) 590.
Hypnal, Best. (Bougault) 507.
Hyrgol (Eichengrün) 143.

Ibit 619.
Ichthalbin (Rolly u. Saam) 1297.
Ichthoform 355; (Rabow u. Galli-Valerio) 1210.
Idit (de Bruyn u. van Ekenstein) 759.
Idonaftan 1208.
Imidodihydroxamsäure (Bamberger und Müller) 326.
Imidoester, Umlagerung (Wheeler) 719.
Iminocarbaminsäuremethylester (Stieglitz u. Mac Kee) 849.
Iminophenyläthylcarbaminsäuremethylester (Stieglitz u. Mc. Kee) 848. 849.
Iminophenylmethylcarbaminosäureäthylester (Stieglitz u. Mc. Kee) 848.
Immediatschwarz V extra u. G extra (Reverdin) 1312.
Impfstoff gg. Schweineseuche 1210.
Imprägnierkessel (Bleibinhaus) 839*.
Indamine (Hardin) 1227.
Inden, Kondensationsprodd. (Thiele) 976. — neue Synthesen (Kipping u. Hall) 770. 1027.
Indenoxalester (Wislicenus) 864; (Thiele) 976.
Indican, Spaltung (Hazewinkel) 1294.
Indicanurin (Harnack u. Leyen) 1037.
Indicator, neuer (Formanek) 1138.
Indigküpe (Binz u. Rung) 1174.
Indigo (Hentschel) 350. — Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 381*. — Drucken u. Färben (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 699*. — Erzeugung auf Seide (Kalle & Co.) 494*. — kryst. Form (Kley) 771. — neuer (Hazewinkel) 1175. — Unterscheidung v. anderen blauen Farben (van Leent) 1141.
Indigoleukokörper (Badische Anilin- und Sodafabrik) 237*.
Indigorotfarbstoffe, Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1056*.
Indigosalz, Verwendung im Zeugdruck (Kalle & Co.) 1254*.
Indigotin (Kley) 771. — Verh. in d. Kalischmelze (Hentschel) 350.
Indigweiſs (Hentschel) 350. — krystallinisches (Binz u. Rung) 1174.
Indikator für d. Acidimetrie (Wolff) 1242.
Indimulsin (Hazewinkel) 1294.
Indirubin (Kley) 771.
Indium, mikrochem. Nachw. (Huysse) 515. — Nachw. (Huysse) 317.
Indogenide der Pyrazolreihe (Tambor) 977.
Indolbasen, neue Rkk. (Gnezda) 260.
Indole, Einwirkung von Alkyljodiden (Plancher) 867.
Indolinbasen, Synthese (Brunner) 912.
Indophenblau B (Reverdin) 1312.
Indoxyl (Hentschel) 350; (Hazewinkel) 1294.
Indoxylcarbonsäureester, Darst. (Farbwerke) 272*.
Indoxylsäureanilid (Vorlaender u. Weiſsbrenner) 663.
Indulinartige Farbstoffe, elektrolyt. Darst. (Löb) 672; (Szarvasy) 820.
Infusorien, Wirkung fluoreszierender Stoffe (Tappeiner) 618; (Raab) 1135.
Injectol (Eichengrün) 144.
Inversionsgeschwindigkeit, Verminderung (Stolle) 439.
Invertase, Gegenwart in Pflanzen der Gramineen (O'Sullivan) 778. — in Gramineen (O'Sullivan) 1229.
Invertin (Osborne) 53.
Ionisation komplexer Lsgg. (Mac Gregor) 390. — verd. Lsgg. (Whetham) 940.
Iretol, synthetische Darstellung (Kohner) 417.
Iridium, Best. (Mietzschke) 572.
Iridiumsesquichlorid, wasserfreies (Leidié) 279.
Isatin (Hentschel) 350. — Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 237*.
Isatine der Benzol- u. Naphtalinreihe, Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1112*.
Isatinsäure (Gabriel u. Colman) 1021.
Isatosäureanhydrid (Bredt u. Hof) 421.
Isoamarin (Japp u. Moir) 134. 548; (Snape) 202. — Konst. (Japp u. Moir) 1224.
Isoamylamin (Kishner) 958. — Derivv. (Schiff u. Betti) 718.
Isoamylmalonsäure, acidimetr. Wert (Massol) 535.
Isoamylphenylsulfocarbamat (Orndorff u. Richmond) 290.
Isoamylsulfhydrat, kritische Temp. (Ferretto) 1062.
Isoamylsulfid, kritische Temp. (Ferretto) 1062.
Isoanethol (Orndorff u. Morton) 903.

Isobisdiazomethan (Hantzsch u. Silberrad) 457.
Isoborneol (Semmler) 856.
Isobrenzschleimsäure (Simon) 536.
Isobutenyldiphenylamidin (v. Pechmann u. Ansel) 765.
Isobuttersäure, Elektrolyse (Petersen) 1057.
Isobutylbenzol, Brechungsvermögen (Perkin) 797.
Isobutylester (Bredt u. Hof) 422.
Isobutylidenaceton (Franke u. Kohn) 403.
Isobutyloxycyancrotonsäureester (Haller) 1269.
Isobutylphenylsulfocarbamat (Orndorff u. Richmond) 290.
Isobutyralaceton (Franke u. Kohn) 403.
Isobutyraldazin (Franke) 425.
Isobutyraldehyd, Kondensation mit Glyoxal (v. Hornbostel u. Siebner) 13.
Isobutyrylameisensäure (Franke u. Kohn) 403.
Isocamphenilansäure (Bredt u. Jagelki) 260.
Isocamphenon (Rimini) 857.
Isocamphenylonoxim (Blaise u. Blanc) 127.
Isocampher (Rimini) 857.
Isocampheranilsäure (Auwers u. Schleicher) 17.
Isocamphersäure, Derivv. (Auwers und Schleicher) 17.
Isocamphersäureäthylester (Walker und Wood) 768.
Isocarbostyril (Gabriel u. Colman) 1019. 1021.
Isocarbousninsäure (Widman) 865.
Isochinoliniumhydrate (Hantzsch u. Kalb) 113.
Isocyansäure, Beziehungen zur Knallsäure (Scholl u. Kacer) 405.
Isodihydrocamphen (Semmler) 856.
Isodiphenylhydroxäthylamin (Japp u. Moir) 1225.
Isofenchylalkohol (Bertram u. Helle) 1101. 1102.
Isofenchylphtalsäure (Bertram u. Helle) 1102.
Isofenchylurethan (Bertram u. Helle) 1102.
Isogeraniolen (Tiemann u. Tigges) 656.
Isogeraniumsäure, aliphatische, Synthese (Tiemann u. Tigges) 655.
Isohexensäure (Franke u. Kohn) 403.
Isoktensäure (Fromm u. Lischke) 1223. 1224.
Isolauronolsäure (Lees u. Perkin jun.) 545; (Walker u. Cormack) 770. 1027.
Isolauronsäure, Konst. (Blanc) 906. 1156.
Isoliermasse (Jung, Brecher u. Kittel) 699*.
Isomaltose (Syniewski) 20.
Isomerie in der aromat. Reihe (Oechsner de Coninck) 1218. — physikalische, Erwiderung (Schenk) 897.
Isonikotinsäure (Sell u. Dootson) 552; (Pinner) 1225.
Isonitroäthan (Hantzsch u. Kissel) 116.
Isonitrosoaceton (Farmer und Hantzsch) 111.
Isonitrosochlorbenzylcyanid (Walther u. Wetzlich) 911.
Isonitrosoguajakol, Äther (Bridge und Morgan) 293.
Isophenylessigsäure (Braren und Buchner) 811.
Isophenylparaconsäure (Fittig) 1290.
Isopilocarpin (Jowett) 771. 1030.
Isopren (Weber) 860.
Isopropylaminchloraurate (Fenner u. Tafel) 186.
Isopropylbenzol, Brechungsvermögen (Perkin) 797.
Isopropylbenzylidendimethylketol (Walther u. Clemen) 1158.
Isopropylbernsteinsäure (Bredt u. Kershaw) 326. — Derivv. (Auwers u. Mayer) 16.
Isopropylcyanbernsteinsäureäthylester (Bone u. Sprankling) 1205.
Isopropylheptanolsäure, Lakton (Baeyer u. Villiger) 296.
Isopropyljodid, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot) 1192.
Isopropylketocumarancarbonsäure (Bischoff) 1288.
Isopropylmethylindol (Plancher u. Bonavia) 867.
Isopropylnitrostilben (Walther u. Wetzlich) 910.
Isopropylphenylsulfocarbamat (Orndorff u. Richmond) 290.
Isopropylpseudonitrol (Auger) 1263.
Isopropylstilben (Walther u. Wetzlich) 909.
Isopulegol (Labbé) 195.
Isopulegon (Harries u. Roeder) 196.
Isopulegonoxim (Harries u. Roeder) 197.
Isopulegonsemicarbazon (Harries u. Roeder) 198.
Isopyrazolderivv. (Stolz) 547.
Isorhodanacetamid (Frerichs u. Beckurts) 590.
Isorhodanessigsäure (Frerichs u. Beckurts) 589.
Isorosindulin, Einw. von Tetramethyldiaminobenzhydrol (Möhlau u. Schaposchnikoff) 1166.
Isorosindulintetramethyldiaminodiphenylmethanchlorhydrat (Schaposchnikow) 981.
Isosulfocyansäureäthylester, Verbrennungswärme (Berthelot) 658.
Isosulfocyansäureallylester, Verbrennungswärme (Berthelot) 658.
Isosulfocyansäuremethylester, Verbrennungswärme (Berthelot) 658.
Isosulfocyansäurephenylester, Verbrennungswärme (Berthelot) 658.
Isothujon (Semmler) 545.
Isovaleriansäure (Tiemann u. Tigges) 6[illegible] — Elektrolyse (Petersen) 1191.
Isovaleryldiphenylisothiocarbamid (Hugershoff) 332.
Isuretinäther (Biddle) 173.

consäuren, Oxydationsbedingungen (Fitig u. Schwärtzlin) 1270.
l (Neumann) 1211.

›orandiblätter, Alkaloide (Jowett) 771.
030.
›orin (Jowett) 771.
nesonit (Guillemain) 57.
›akonin (Dunstan u. Read) 140. 351.
›akonitin (Dunstan u. Read) 139. 351.
›ansäure (Geitel u. van der Want) 756.
›anwachs (Geitel u. van der Want) 756.
›benzakonin (Dunstan u. Read) 140 351.
·es'fluid (Neumann) 1211.
l, Absorption durch d. Pflanzen (Bourcet) 4. 352. — Einw. auf Alkalien (Taylor) 44. — Trennung v. Chlor (Vanino u. Iausser) 317.
ladditionsmethode, Hübl'sche (Welmans) 26.
ammoniumcarnallit (de Schulten) 753.
antipyrin (Bougault) 507. — Verbb. nit Hg-Salzen (Bougault) 725.
aryle, direkte Oxydation (Bamberger . Hill) 659.
ate, Best. (Orton u. Blackman) 1309.
- fluorierte saure (Weinland u. Köppen) 1.
benzoësäure, Verbrennungs- und Bilungswärme (Berthelot) 1192.
benzol (Bamberger u. Hill) 659. — Verrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot) 192.
benzylchlorid (Vanino u. Uhlfelder) 1096.
chlornaphtalin (Willgerodt u. Schlösser) 14.
dixyljodinium (Willgerodt u. Howells) 73.
eisensirup, Gehaltsbest. (Rupp) 875.
elektrode, Potential (Küster u. Crotoino) 497.
heptansäure (Baeyer u. Villiger) 1023.
ide, Absorption durch d. Haut (Gallard) 032. — metall., Verb. mit SO_2 (Péchard) 198.
ilderivate (Ortoleva) 722.
ipin, physiol. u. therapeutische Bedeuing (Hesse) 353.
kalium, titrimetische Best. (Vincent) 62.
kaliumcarnallit (de Schulten) 753.
mesitylen (Klages u. Liecke) 1125.
methyl, Verbrennungs- u. Bildungswärme 3erthelot) 1192.
methyldimethylpyrolidinammoniumdid (Willstätter) 555.
monochlorid, Rk. auf Alkalien (Orton Blackman) 1309.
naphtalin (Willgerodt u. Schlösser) 814; Klages u. Liecke) 1126.
›benzoësäure (Vanino u. Uhlfelder) 1096.
›benzol (Ortoleva) 723; (Bamberger u. ill) 659.

Jododerivv., neue Darst. (Ortoleva) 722.
Jodoform, Best. in Verbandmitteln (Lehmann) 693. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot) 1192.
Jodol, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot) 1192.
Jodoleiweißverbb. (Kalle & Co.) 1179*.
Jodometrie (Fessel) 514; (Rupp) 875.
Jodoniumverbb. vom Typus $JR^1R^2R^3$ (Kipping u. Peters) 761.
Jodosobenzoësäure (Vanino u. Uhlfelder) 1096.
Jodosobenzol (Ortoleva) 722.
Jodosoderivv., neue Darst. (Ortoleva) 722.
Jodosonaphtalin (Willgerodt u. Schlösser) 814.
Jodosotoluol (Ortoleva) 722.
Jodosoverbb., Darst. (Willgerodt) 973.
Jodosoxylol (Willgerodt u. Howells) 972.
Jodotoluol (Bamberger u. Hill) 659; (Ortoleva) 723.
Jodoverbb., Darst. (Willgerodt) 973.
Jodoxylol (Willgerodt u. Howells) 972.
Jodphenylcarbaminsäureäthylester (Vittenet) 30.
Jodphenylcarbimid (Vittenet) 30.
Jodpseudocumol (Klages u. Liecke) 1126.
Jodpyrrol, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot) 1192.
Jodsäure, Best. im $NaNO_3$ (Auzenat) 571.
Jodsalicylsäure, Verbrennungs- und Bildungswärme (Berthelot) 1192.
Jodstickstoff N_3J (Hantzsch) 712.
Jodthymochinon (Kehrmann u. Krüger) 254.
Jodthymol, Darst. (Kalle & Co.) 1087*.
Jodtoluol (Bamberger u. Hill) 659.
Jodxylol (Klages u. Liecke) 1126.
Jodzahl, Best. (Wijs) 692.
Jonon, Löslichk. in fl. Luft (Erdmann) 906. — Nachweis in Veilchenpräparaten (Schmidt) 691.
Jodanit (Guillemain) 57.
Jutefaser, Färbung (O'Brien u. Schearer) 1148*.

Kacheln, Pressen (Fröhlich) 838*.
Kadavermehl, Futterwert (Völz) 1236.
Kadmium, Doppelhaloide mit Methylaminen u. Tetramethylammonium (Ragland) 281. — kolloidales (Bredig) 531.
Kadmiumoxyd (Colson) 99.
Kadmiumsalze, Rkk. in Aceton (Rohland) 1060.
Kadmiumselenid (Fonzes-Diacon) 948.
Kadmiumsulfid (Colson) 99.
Kadmiumvanadinite, Darst. (de Schulten) 755.
Kältemaschine (Schou) 526*.
Käse, Emmenthaler, Bedeutung d. Milchsäurefermente (v. Freudenreich u. Jensen) 55. 213. 307. — Nachw. v. Margarine (Fasetti u. Ghigi) 573. — Vork. v. Milch-

säurebakterien (Leichmann u. Bazarewski) 1137.
Kaffeebohnen, Gemenge mit Malz (Linde) 1008*.
Kahmpilz, Einw. von Benzylsenföl (Beijerinck) 562.
Kakao, Fälschung (Mansfeld) 564. — holländischer (Forster) 1171. — Röstverf. (Epstein) 881*.
Kakodylsäure, Ausscheidung durch den Harn (Imbert u. Bodel) 829. — Neutralisationswärme u. Acidimetrie (Imbert) 283.
Kali, Absorption aus dem Bodenwasser durch die Pflanzen (Schlösing fils) 686.
Kalibrierung von Glasröhren (Hulett) 1122.
Kalidüngekalk, Felddüngungsverss. (Bässler) 431.
Kalium, Flammenrk. in Silikaten (Cole) 56. — mikrochem. Nachw. Huysse) 515. — mafsanalyt. Best. (Adie u. Wood) 572. — Nachw. durch Phosphorwolframsäure (Wörner) 517.
Kaliumamalgam (Kurrakow) 584.
Kaliumamid (Schumann) 501.
Kaliumbenzoat, Einw. v. Dinitrochlorbenzol (Kym) 294.
Kaliumchlorat, elektrolytische Bildung (Brochet) 842; Reduktion (Voege) 529. — Explosion (Berthelot) 165. 1155. — Elektrolyse (Brochet) 452. — Leitfähigkeit, spez. Gew. u. Oberflächen d. wss. Lsg. (Barnes) 391.
Kaliumdihydroxylaminmonosulfonat (Divers u. Haga) 753.
Kaliumferrocyanid, Rk. mit Schwefelsäure (Adie u. Browning) 175. 505.
Kaliumnatriumnitrat (Mischkrystalle) 897.
Kaliumnatriumsulfite, isomere (Fraps und Remsen) 946.
Kaliumnitrat, Mischkrystalle mit (Thalliumnitrat (Van Eyk) 8.
Kaliumnitrit, Löslichkeit mit -nitrat (Divers) 651.
Kaliumnitritohydroximidsulfat (Divers u. Haga) 758. 1010.
Kalimpalladiumjodonitrit (Rosenheim und Itzig) 504.
Kaliumpalladiumoxalonitrit (Rosenheim u. Itzig) 504.
Kaliumquecksilberjodid, Dissociation durch W. (François) 165.
Kaliumrhodicyanid, Krystallform (Dufet) 402.
Kaliumsulfat, Leitfähigkeit, spez. Gew. u. Oberflächen d. wss. Lsg. (Barnes) 391.
Kalk, Best. nach d. Citratmethode (Passon) 64. — Bildungswärme (Moissan) 92. — Brennofen (Schmidt) 837*.
Kalkbedarf der Ackerböden (Wheeler, Hartwell u. Sargent) 987.
Kalkbostonite (Brögger) 221.
Kalkcaseïn (Eichengrün) 145.
Kalklöschvorrichtung (Neukrantz) 1145*.
Kalkspat, isländ. als Urmafs bei der Analyse (Masson) 689.
Kalorimeter (Magnanini u. Zunio) 1249. — neues (Gerstmann) 3.
Kammerofen (Ehricht) 936).
Kandis, Darst. (Aktiengesellschaft f. Verzinkerei etc.) 236*.
Kaolin (Weibull) 780.
Karburierapparat (Hecht) 1005*.
Karminsäure (Liebermann, Höring u. Wiedermann) 473.
Karno (Eichengrün) 145.
Kartoffel, Verteilung der diastatischen Enzyme (Mayer) 823.
Kartoffelwalzmehl (Baumgarten u. Reinke) 492*.
Katabolite (Beijerinck) 429.
Katalysatoren, Einfl. (Jorissen u. Reicher) 274.
Katalyse durch Neutralsalze (Euler) 643.
Kathode für Vakuumröhren (Gundelach) 1117*.
Kathodenstrahlen, Reflexion u. Refraktion (Villard) 1058.
Katigenbraungelb (Reverdin) 1047.
Kautschuk, Behandlung (Répin) 640*. — Hohlgegenstände (Work u. Palmer) 159*. — Natur (Weber) 859.
Kautschukartiger Stoff (Deborde) 839*.
Kautschukschläuche, Herst. (Work) 640*.
Kautschukwaren, Unters. (Chéneau) 1310.
Keimen, Entw. d. Mineralsubst. (André) 305.
Keimung der Samen mit Horneiweifs (Bourquelot u. Hérissey) 557. — Umwandlung der organ. Substanz (André) 822. — Verdauung u. Assimilation der Reservestoffe (Mazé) 727.
Kelyphit (Mrha) 810.
Keramische Erzeugnisse, Aufbringen von Abziehbildern (Wachter und Flemming) 838*.
Keramische Platten mit Drahtgewebeeinlage (Siever) 156*.
Kerzendocht (Varenkamp) 1006*.
Ketoäthylapocinchen (Koenigs) 476.
Ketoäthylhomoapocinchen (Koenigs) 477.
Ketocumaroncarbonsäureester (Farbwerke) 495*.
Ketodihydrochinazolin (Bogert u. Gotthelf) 914.
Ketohexamethylencarbonsäure (Dieckmann) 714.
Ketolakton $C_{10}H_{14}O_3$ (Semmler) 545.
Ketomethenäthendisulfid (Busch u. Lingenbrink) 1129.
Keton $C_{10}H_{18}O$ (Bertram u. Helle) 110. — $C_{21}H_{40}O$ (Geitel und van der Want) 757.
Ketoncarbonsäureester, cyklische, Nitrosierungsprodd. (Dieckmann) 713.
Ketone, Alkylierung (Nef) 854. — Darst. nach Friedel-Crafts (Perrier) 950. —

:inw. d. Caro'schen Reagens (Baeyer u. 'illiger) 295. 422. 1022; v. Hydroxyl-minchlorhydrat (Minunni u. Carta-Satta) 36. 661. — Elektrosynthese (Hofer) 801.
:onsäure $C_9H_{14}O_8$ (Kerschbaum) 1024.
:onsäuren, Einw. v. Phenylisocyanat u. inile (Klobb) 1289. — Quecksilbersalze Ley) 1094.
:ooxytriphenyltetrahydrobenzoloxim Petrenko-Kritschenko und Kosanezky) 74.
:opentamethylencarbonsäureester Dieckmann) 714.
:otertrose (Ruff u. Meusser) 330.
:oxime (Petrenko-Kritschenko und Ko-anezky) 974. — elektrolyt. Oxydation Schmidt) 959.
selflufssäure, gereinigte, Gewinnung Hoppen) 79*.
selsäure, Best. in Chromerzen (Tate) 64; n W. (Salvadori u. Pellini) 884. — ge-einigte, Gewinnung (Hoppen) 79*. — 'asserfreie, optisch negative (Lacroix) 23.
ieurin 1208.
ieurine (Merck) 684.
schlorbeerwasser, Veränderung (Mal-iéjac) 871.
rapparat (Hering) 384*.
rvorrichtung (Henneberg) 1118*.
iderdesinfektion mittels Formol (Rositz-y) 308.
ber, siehe: Gluten.
llgas, Bildg. in Dampfkesseln (Mecke) 46; (Rieth) 631.
llgassprengpatronen (Boehm) 1052*.
llquecksilber, Konst. und synthetische nw. (Scholl) 104.
llsäure (Biddle) 173. — Beziehungen u Isocyansäure (Scholl u. Kacer) 405.
chenkohle (Pressé) 492*.
chenleim, Unterscheidung (Bornträger) 109.
chensuperphosphat, Nachw. v. betrüge-ischen Zusätzen (Lasne) 72.
orpel, Kochsalzgehalt (v. Bunge) 51.
balt, Einschlufs v. H (Baxter) 98.
balt, spez. Wärme (Tilden) 1059).
baltborat (Ouvrard) 582.
balticyanide (Miller u. Mathews) 754.
baltodoppelrhodanide (Rosenheim und ohn) 1125.
baltphosphür (Maronneau) 845.
hpulver 566.
ffizienten, thermische (Trevor) 242.
per, $C_{10}H_{18}O_4$ (v. Hornbostel u. Siebner) 1. — Schmitz'scher (Steffens) 18. — 'ryller'scher (Steffens) 18.
perflüssigkeiten, Best. d. reduzierenden raft (Rosin) 48.
le, Verkoken (Klein) 637*. — Zer-leinerung (Darby) 527.
lehydrate, Auftreten im Harn (Rosen-feld) 657. — Reservestoffe der Samen v. Luzerne u. Foenum graecum (Bourquelot u. Hérissey) 822. — Schnelligkeit der Assimilation (Mosso) 775. — Verdauung bei Aplysien (Röhmann) 50.
Kohlen, Analyse für die Gasfabrikation (Rhodin) 631. — Brikettieren (Fiedler) 839*. — Selbstentzündung (Grimm) 448. — Trocknen u. Mischen mit einem Bindemittel (Tigler u. Surmann) 446*.
Kohlenanalyse, Bericht der Kommission (Noyes, Hillebrandt u. Dudley) 371.
Kohlendestillation, Gewinnung v. Stickstoff (Anderson u. Roberts) 443.
Kohlendioxyd s. Kohlensäure.
Kohlenoxyd, Einfl. d. W. auf die Verbrennung (Martin) 394. — jodometrische Best. kleiner Mengen (Kinnicut u. Sanford) 627. — Verb. mit Fe (von Breukeleveen u. ter Horst) 752; mit O (Russell) 650. — in Zimmerluft durch Gasöfen (Gärtner) 1168. 1231.
Kohlensäure, Best. in Gasen (Vignon u. Meunier) 690; in Mineralwässern (Held) 62; in verschiedenen Gasen (Vignon u. Meunier) 1140. — Bildung in d. Pflanzen (Berthelot) 1122. — Effusionsgeschw. (Donnan) 1196. — Elimination bei der Atmung (Grandis) 870. — flüssige, des Handels (Thomas) 1173. — Gehalt in d. Atmosphäre (Letts u. Blake) 1198. — Löslichkeit in A. (Bohr) 578. — Sublimations- u. Verdampfungswärme (Behn) 578.
Kohlensäurehaltiges W., Darst. (Herczeg u. Derekas) 881*.
Kohlensaure Getränke, Flasche (Hilditsch) 881*.
Kohlenschlamm, Verarbeitung (Hauck) 528*.
Kohlenstoff, Best. in Eisen (Herting) 226*; in Metalllegierungen (Brearley) 689; in Stahl (Sargent) 1139; durch Verbrennung mit CuO (Mabery u. Clymer) 1139. — elektrochem. Äquivalent (Pease) 747. — graphitischer, Best. in Gufs- u. Roheisen (Ford u. Bregowsky) 371.
Kohlenstoffmolekül (Vaubel) 395.
Kohlenstoffverbb., vermeintliche negative Bildungswärme (Vaubel) 395.
Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Bertram u. Hèlle) 1102. — aromat., $C_{24}H_{18}$, aus Erdöl (Klaudy u. Fink) 592. — vom F. 132—133° und Kp. 350° (Weiler) 724.
Kohlenwasserstoffe, aliphatische, Wirkung (Elfstrand) 560. — aromat., Brechungs- u. Rotationsverm. (Perkin) 273. 797. — Beziehung zwischen Siedepunkt u. Schmelzpunkt (Bayley) 402. — Einw. v. Schwefelsäure (Helmers) 886*. — flüssige, Einführung in die Gebläseluft (Pugh) 528*. — mit kondens. Benzolkernen (Chilesotti) 797. — ungesättigte, Darst. (Tschugaeff) 126.

Koke, Definition (Holde) 441.
Kokosnuſs, Aschenanalyse (Backofen) 481.
Kokosschalenbast, Verwertung (The Fibrous Materials Synd.) 640*.
Koks, Best. d. flüchtigen brennbaren Substanz (Meade u. Attix) 372.
Koksgewinnung (Schultz) 158*.
Koksöfen (Otto u. Co.) 447*.
Koksofen, Feststampfen d. Kohle (Soc. anonyme des Mines d'Albi) 447*.
Kolanüsse, Aufschlieſsen (Bernegau) 1007*.
Kolloidale Legg. (Bredig u. Coehn) 531.
Kolloidale Metallsalzlegg. (Zsigmondi) 942.
Kolloidale Stoffe, Abgabe u. Aufnahme v. Waserdampf (Duhem) 1060.
Kolloidsysteme, umkehrbare, Erstarrung (Hardy) 1196.
Kompressibilitätskoeffizienten (Hulett) 1122.
Kongorot, Ursache d. Farbenveränderung durch Säuren (Schimansky) 423.
Koeffizienten, thermische u. dynamische (Trevor) 533.
Konopisterkäse (Laxa) 54.
Konserven, Zinngehalt (Wirthle) 985.
Konservierung von Fisch und Fleisch mit Salzen (Pettersen) 1252.
Konzentration von Flüssigkeiten (Guttmann) 79*.
Kopieren graphischer Erzeugnisse (Itasse) 698*.
Koprosterin im menschlichen Darm (Müller) 730.
Korestoli solutio (Rosenberg) 1208.
Korrespondierende Zustände d. Stoffe (Meyer) 498.
Korund, künstl. (Mügge) 218. — in Ontario (Blue) 779.
Kreislauf, Einfluſs gesteigerter Blutalkaleszenz (Munk) 676.
Kreochyle (Eichengrün) 145.
Kreoform 216.
Kreosoform (Eichengrün) 143.
Kresolacetal (Fasse u. Ettlinger) 1219.
Kresole, Best. (Clauser) 118. — Bromsubstitutionsvermögen (Clauser) 118. — halogensubstituierte Zimtsäureester (Kalle u. Co.) 885*. — substituierte Zimtsäureester (Kalle u. Co.) 1086*.
Kresolester, der kernsubstituierten Jodzimtsäuren, Darst. (Kalle u. Co.) 704*.
Kresoxybuttersäure (Bischoff) 1282.
Kresoxyisobuttersäure (Bischoff) 1282.
Kresoxyisovaleriansäure (Bischoff) 1282.
Kresoxypropionsäure (Bischoff) 1282.
Kresylchlorsulfonsäureanhydrid (Bourgeois) 253.
Krotonsäure, Quecksilbersalz (Ley) 1094.
Kryofin (Breitenstein) 872.
Kryoskopische Beobachtungen (Auwers) 499. — Untersäuren über Säureamide (Auwers u. Dohrn) 87.
Kryoskopisches Verhalten der Nitroderivv. (Bruni u. Berti) 1258.
Krystalle, Best. der D. (v. Berkeley) 6..
Krystallisation, metallische, durch elektr. Transport (Tommasina; Tommasi) 7.. 795.
Krystallviollett (Hantzsch u. Osswald) 5..; (Hantzsch) 908. — Leukobase (Farbenfabriken) 240*.
Krystallwassertheorie (Salzer) 748.
Krypton (Ladenburg u. Krügel) 945.
Kühlanlage (Klein) 383*.
Kühlapparat (Blasberg u. Co.) 790*.
Kühlraum (Mayer) 76*.
Kühlschrank (Sjöqwist) 790*; (Ziegler) 93..
Kuhmilch, Zus. u. Nachw. v. Verfälschungen (Timpe) 229; (Höft) 436.
Kuhmilchfäces, organ. Phosphor (Müller) 916.
Kunerat (Mansfeld) 564.
Kunerol (Mansfeld) 564.
Kunstbutter (Schmidt) 1008*.
Kunstdünger, Herst. (Totte) 935*.
Kunstspeisefett (Lührig) 683.
Kunststeine (Reincke & Co.) 637*; (Reising & Sö.) 1145*. — aus Schlacken (Strutmann) 446*.
Kunststeinfabrikation (Pohl & Comp.) 63..
Kupfer, Analyse (Clark) 629; Best. (Girard) 66; (Willenz) 490; (Zecchini) 924; in Cyaniollsgg. (Clennell) 628; im Eisen (Herting) 226. — Einschluſs von H (Baxter) 99. — elektrochem. Äquivalent (Richards, Collies u. Heimrod) 642. — Fällung und Trennung (Jannasch und Biedermann) 786; industrielles Analyse (Hollard) 1246; mikrochem. Rkk. (Pozzi-Escot) 399; spez. Wärme (Tilden) 10..
Kupferblau (Reverdin) 1047.
Kupferchromammoniaktypus, neuer (Schuyten) 399.
Kupferhydroxyd, Einw. v. Chlor (Mawrow) 950.
Kupferoxyd, basisch essigs., kryst. (Gutensohn) 1053*.
Kupferoxydalkalitartrate (Bullnheimer u. Seitz) 965.
Kupferoxydweinsäuren (Bullnheimer und Seitz) 966.
Kupferschwarz (Reverdin) 1047.
Kupfersulfat, Best. d. Reinheitsgrades (Montanari) 66.
Kupfsulfatlsg., Rk. mit Mg, Zn u. Fe (Cavén) 166.
Kupferzinkallophan (d'Achiardi) 30..
Kyanxylin (Scholl u. Nörr) 1095.
Kyaphenin (v. Pechmann) 763.
Kyaphenin (Scholl u. Nörr) 1095.
Kyatolin (Scholl u. Nörr) 1095.

Labferment, Einfluss auf die Verdauung des Eiweiſses (Luntz u. Sternberg) 1..; neues (Bang) 917.
Lack für Wachstuch (Wood) 1256*.

bsmilch, Nukleinsäure (Herlant) 870.
ablau (Reverdin) 1047.
kieren, Verhütung v. Bläschen (Kolbig) 9*.
obenzylphenylallylmethylammonium-
erbindungen (Pope u. Peachey) 179.
ulinsäuren (Smith u. Tollens) 1207; — lektrolyse (Hofer) 801; Hg-Salz (Ley) 94.
ulomannan (Baker u. Pope) 847. 1206.
ulose, Verbb. mit den Erdalkalihaloiden Smith u. Tollens) 1206.
ritzen, technische Analyse (Trubek) 630.
tid, $C_3H_4O_2$ (Berthelot u. Delépine) 169.
tobiosephenylosazon (Neuberg) 106.
ton $C_9H_{14}O_2$ (Blanc) 199; (Lees u. erkin jun.) 545; $C_{10}H_{18}O_4$ (Baeyer u. illiger) 296; $C_{18}H_{14}O_3$ (Klobb) 1290.
tone (Baeyer) 942. — Einw. von Hydrzinhydrat (Wedel) 854.
npendochte, unverbrennliche (Albrecht) 004*.
npenrufs, spez. schwerer (Wegelin) 382*.
nprophyr (Termier) 812.
noform (Eichengrün) 144.
noglycerin (Schmidt) 100*.
ardalit, Ganggefolge (Brögger) 220.
vendelöl, Zus. (Charabot) 506. 765.
adhillit (Spencer) 623.
ber, Zuckerbildung (Seegen) 1135.
berglykogen während der Schwangerchaft (Charrin u. Guillemont) 825.
ler, gelb u. braunfärben mit Titansalzen Dreher) 640*. — Körnen (Chagrinieren) Kerkmann) 159*. — Plattieren (Schwarzvald) 1004*. — spez. Wärme (Fleury) 680.
derartige Wandbekleidungen (Alt) 1255*.
gierung, bronzeähnliche (Marcus) 79*.
gierungen, Verbindungswärme (Galt) 396. — Siehe Metallegierungen.
guminosenknökchen, Wrkg. in d. Wasserkultur (Nobbe u. Hiltner) 363.
im, Fütterungsverss. (Kornauth) 365. — Unters. (Ruffin) 233. — Verteilung des N (Hausmann) 726.
imsubstanz, Best. (Ruffin) 233.
imtannat (Altschul) 1115*.
inölfirnis, Ersatzmittel (Goldblum) 382*.
instoffe, Fälschungen in England 268.
itfähigkeit, Best. nach Kohlrausch-Ostwald (Morgan) 577. — elektrolytische, von heifsen Salzdämpfen (Smithells, Dawson u. Wilson 641; Beziehung zur inneren Reibung (Massoulier) 894. — von Lsgg. in fl. NH_3 (Franklin u. Kraus) 1188. — wässeriger Lsgg. (Barnes) 1057.
itfähigkeitsbest., Unterbrecher (Morgan) 577.
itungsvermögen verd. Doppelsalzlsgg. (Gregor u. Archibald) 937.
mongrasöl (Tiemann u. Kerschbaum) 1024.
pidin (Koenigs) 475.
Lestiwarite (Brögger) 221.
Leuchtgas, Analyse (Thomas) 369. — Best. von Benzol u. Äthylen (Haber) 1309. — aus organ. Abfällen (Loos u. Ottermann) 1146*. — Sättigung mit Naphtalindampf (Allen) 1048.
Leuchtgasgewinnung (Schultz) 158*.
Leuchtkörper aus Leitern zweiter Klasse (Allg. Elektr.-Ges.) 1152*.
Leucitit (Washington) 570.
Leukämie (v. Steijskal u. Erben) 828.
Leukanilinchlorhydrat (Hantzsch u. Osswald) 597.
Leukoamidoanthrachinone, Darst. (Farbenfabriken) 1178*.
Leukobase, $C_{18}H_{24}N_2$, Derivv. (Trillat) 287. — Einw. der salpetrigen Säure (Trillat) 252. 287.
Leukocyanide (Hantzsch u. Osswald) 598.
Leukosphenit (Mauzelius) 1305.
Levurin (Eichengrün) 144.
Levurose (Eichengrün) 144.
Liantral (Merck) 684.
Libollit (Gomes) 314.
Licht, chemische Wirkungen (Berthelot) 497. — polarisiertes, Darst. der Eigenschaften (Umow) 449.
Lichtechtgelb G., (Reverdin) 1311.
Limane des Schwarzen Meeres, Boden. (Jejunow) 778.
Limmat, Verunreinigung (Thomann) 563.
Limonen aus Carvon (Tschugaeff) 857.
Limonentetrabromid (Tschugaeff) 857.
Linaloolverbb.. Veränderungen u. Wanderungen in Pflanzen (Charabot) 765.
Lindöite (Brögger) 221.
Linoleummosaik (Thomson) 1052*; (Scott) 1255*.
Lipase bei pathologischen Zuständen (Achard u. Clerc) 265.
Liquor ferri albuminati (Verheiden) 620.
Liquor ferri oxydati dialysati (Wobbe) 621.
Listulinpräparate 355.
Lithium, Darst. (Kahlenberg) 582. — Schmelzpunkt (Kahlbaum) 652.
Lithiumammonium, Darst. (Moissan) 92.
Lithiumarsenid, Darst. (Lebeau) 93.
Lithiumchlorid, Verbb. mit Äthylamin (Bonnefoi) 282.
Lithiummonomethylammonium (Moissan) 13.
Löffelkrautöl (Schimmel u. Co.) 907.
Löslichkeit, gegenseitige von Fll. (Bruni) 707. — gleichioniger Salze (Touren) 1060.
Lösung, Beschleunigung (Hopkins) 83. — Fehling'sche (Bullnheimer u. Seitz) 965.
Lösungen, feste (Bodländer) 163; und isomorphe Mischungen (Bruni u. Gorni) 708. — in fl. NH_3, Leitfähigkeit (Franklin u. Kraus) 1188. — kolloidale (Bredig u. Coehn) 531. — teilweise mischbare (Newth) 1062. — Theorie (Wildermann) 647. — verd., Dissociation beim Gefrier-

punkt (Whetham) 1197. — wässerige Zersetzungspunkt (Gockel) 898.
Lorenzit (Mauzelius) 1305.
Lüftung eines Raumes mit kalter Luft (Denecke & Co.) 383*.
Lüsterfarben für Glas u. Porzellan (Zsigmondy) 1144*.
Luft, fl., Aufbewahrungsgefäfse 84. — Kühlen (Mackes) 1117*.
Luftgaserzeuger (Fischer) 1005*.
Lupanin (Schmidt u. Callsen) 138.
Lupetidin, Spaltung (Engels) 1108.
Lupine, Entwickelung im Dunkeln (André) 1228.
Lupinen, Entbitterung (Lehmann) 1149*.
Lupulin (Moore) 150.
Luteokobaltrhodanid (Miolati) 948.
Luteol (Gloefs) 1037.
Luteolin (Perkin) 300.
Lutidin, Oxydation (Ladenburg u. Scholtze) 1103.
Lutidindicarbonsäureazid (Mohr) 1162.
Lutidindicarbonsäurediäthylester (Mohr) 1161.
Lutidindicarbonsäureester (Mohr) 1161.
Lutidindicarborsäurehydrazid (Mohr) 1161.
Lutidylalkin (Engels) 1103.
Lysin, Konst. (Ellinger) 304.
Lysin, Nachw. (Schulze u. Winterstein) 44. — Vork. in Keimpflanzen (Schulze) 45.

Macassaröl (Wys) 374. 736.
Maenaite (Brögger) 221.
Magen, Chemie (Schuyten) 825.
Magnalium (Klaudy) 245.
Magnesiacement, Darst. (Steiger) 446*.
Magnesiaglimmer, Verwitterungsprodd. (Tschimmer) 58. — lithionhaltiger (Colomba) 810.
Magnesium, Einw. auf Salzlsgg. (Mouraour) 395. — Fluoreszenz (Tommasina) 449. — volumetr. Best. (Handy) 627.
Magnesiumkaliumsulfatfünfviertelhydrat (Van't Hoff u. Kassatkin) 368.
Magnesiumsalze, Einflufs v. NH_3 (Schieber) 652.
Magnesiumsulfid (Geelmuyden) 1011.
Magnesiumsuperoxyd (Wagnitz) 792*.
Magnetisierungszahlen anorgan. (Verbb.) (Meyer) 5.
Magnetite, titan- u. vanadinhaltige, Vork. (Pope) 56.
Mais, Entw. (Mazé) 687. — Entw. im Dunkeln (André) 1228.
Maischgefäfs (Hasslacher) 697*.
Maischprozefs, Furfurolbildg. (Windisch) 235.
Maiskeimmelasse als Futter (Schulze) 1236.
Maisöl, Nachw. im Baumwollsamenöl (Morpurgo u. Götzl) 694.
Maissaft, Zucker (Istrati u. Oettinger) 43.
Malachitgrünleukocyanid (Hantzsch u. Osswald) 598.
Malate (Ordonneau) 327.
Maleïnsäure, Acidität (Astruc) 514.
Malerfarben, Herst. (Eischer) 1256*.
Malonsäure (Bénech) 1017. — Einw. von Jod in Pyridinlsg. (Ortoleva) 1013.
Malonsäuredianilid (Bénech) 1017.
Malonsäureester, Kondens. mit Formaldehyd (Bottomley u. Perkin jun.) 536. [illegible]
Malonsäuren, substituierte, acidimetrischer Wert (Massol) 535.
Maltodextrin (Syniewski) 20.
Maltose (Syniewski) 20.
Maltosephenylosazon (Neuberg) 106.
Malz, Trommel zur Herst. (Declercq) [illegible] — Wenden u. Lüften (Fischer) [illegible]
Malzauszüge, unvergorene (Jacobsen) [illegible]
Malztrommel (Pieper) 882*; (Schwager) 882*.
Mandelöl, Verfälschungen (Torelli) 66.
Mandelsäure (Schlossberg) 1070.
Mangan, Best. im Eisen (Herting) 226; als Pyrophosphat (Boettger) 1140; im Stahl (Jervis) 1038; als Sulfid (Pattinson) 1244. — elektrolytische Best. (Hiorns) 489.
Manganborat (Ouvrard) 582.
Manganbrechweinstein (Baudran) 964.
Manganchlorid, Hydrate (Dawson u. Williams) 277.
Manganfluorür (Moissau u. Venturi) [illegible]
Manganocalcit (Breusing) 1070.
Manganoxyselenid (Fonzes-Diacon) 1012.
Manganperfluorid (Moissan) 754.
Mangansäure, Best. in Ggw. v. Mangansalzen (Reichard) 66.
Mangansalze, Gleichgewichtserscheinungen mit Ammoniak (Herz) 98.
Manganselenid (Fonzes-Diacon) 1012.
Mangansuperoxydelektroden, Potentialdifferenz (Tower) 892.
Mannit (Erdmann) 104; (Rosenfeld) [illegible]
Mannucellulose, Ggw. im Holzgewebe d. gymnospermen Pflanzen (Bertrand) [illegible] 556.
Mannogalaktan (Baker u. Pope) 847. [illegible]
Mannonsäurelakton (Cloves und Tollens) 455.
Mannose (Bertrand) 207.
Manostat (Smits) 1121.
Manur (Zega) 985.
Margarine, Kennzeichnung (Bremer) [illegible] — Nachw. v. Rohrzucker (Mecke) [illegible] im Käse (Fascetti und Ghigi) 573. — Prüfung auf Sesamöl (Bremer) [illegible] (Soltsien) 375. — Unterscheidung von Butter (Ilse u. Spiecker) 160*.
Marineblau Viktoria (Reverdin) 1047.
Marmor, Imitation (Kessler) 699*.
Martinöfen, Düsenanordnung (Eyermann) 80*.
Martol (Eichengrün) 144.
Masse, plastische, für Letternabdrucke (Kraus, A. u. O.) 1145*.
Materialzuführungsvorrichtung (Javal) [illegible]

Materie, selbststrahlende (Köthner) 391.
Mayol (Mansfeld) 564.
Meilerofen (Bosnische H.-A.) 838*.
Mekanin, Verbrennungswärme (Leroy) 661.
Melaninharn (Hecker u. Wolf) 265.
Melaphyre (Termier) 312.
Melasse, Reinigung für Prefshefeerzeugnisse (Fuhrmann) 1150*.
Melassefuttermittel (Schuftan) 1235.
Melilithgruppe, Mineralien (Fouqué) 1304.
Melit (Zambonini) 367.
Meningocele (Gulewitsch) 1037.
Menschenblut (Leusden) 437.
Menthanmenthylhydrazon (Kishner) 654. 958.
Menthen (Tschugaeff) 126; (Kishner) 958. — Darst. (Konowalow) 1101.
Menthol (Tschugaeff) 126; (Kishner) 958. — Einw. auf Acetessigester (Cohn) 904.
Mentholakton (Baeyer u. Villiger) 1022.
Mentholjodol (Eichengrün) 144.
Mentholverbb., Entstehung in d. Pflanzen (Charabot) 728.
Menthon, B. in den Pflanzen (Charabot) 728.
Menthoxybenzylcampher, Mol.-Vol. (Haller u. Müller) 506.
Menthyldixanthogenat (Tschugaeff) 126.
Menthylhydrazylphenylsulfoharnstoff(Kishner) 654.
Menthylhydrazin (Kishner) 654. 958.
Menthylxanthogensäuremethylester(Tschugaeff) 126.
Mercerisieren (Krissmanek u. Auderith) 840*; (David) 1052*. — baumwollener Garne (Aykroyd) 1254*. — von Strähngarn (Istomin) 698*.
Mercuriol (Eichengrün) 144.
Merkabid (Hofmann) 1267.
Merkabide (Hofmann u. Eichwald) 1269.
Merkur- siehe: Quecksilber.
Merkurammoniumjodid (François) 1013.
Merkurdiammoniumjodid (François) 713.
Merkuriammoniumverbb. (Pesci) 846.
Merkurichlorid, DD. (Baker) 846.
Merkuridiammonium, Einw. v. konz. NH_3 (François) 583.
Merkurijodid, Umwandlungstemperatur (Gernez) 245.
Merkurijodidsulfide, Einw. v. Alkylenjodiden (Smiles) 280. 504.
Merkurisalze, Einw. v. Allylalkohol (Sand u. Hofmann) 1266; v. Natriumthiosulfat (Faktor) 1246; v. Propylen u. Butylen (Sand und Hofmann) 1266. — Rkk. in Aceton (Rohland) 1060.
Merkurobenzoësäure (Pesci) 1097.
Merkurochloramid, Mitreifsen von Chlorsilber (Leteur) 503.
Merkurochlorid, DD. (Baker) 846. 1201.
Merkurojodid (Rây) 278.
Merkurokolloid (Eichengrün) 143.
Merkurol 1210.
Merkuronitrit, Rk. mit Äthyljodid (Rây) 278.
Merochinen (Königs) 475.
Mesitol, Tribromderivv. (Auwers, Traun u. Welde) 187.
Mesitoylmesitylen (Weiler) 538.
Mesitylbromid (Weiler) 537. 538.
Mesitylen, Brechungsvermögen (Perkin) 798. — Halogenderivv. (Klages u. Liecke) 1125. — Oberflächenspannung (Dudoit u. Friderich) 533.
Mesityloxyd (Pauly u. Lieck) 660. — Einw. von Amidinen (Traube u. Schwarz) 28; auf Natriummalonsäureester (Crossley) 1069.
Mesityloxydacetessigester (Pauly u. Lieck) 661.
Mesityloxyddichlorid (Pauly u. Lieck) 660.
Mesityloxydmalonester (Pauly und Lieck) 661.
Mesoweinsäure (Smith u. Tollens) 1207.
Messing, elektrolytische Abscheidung (Morgan) 747.
Metaborsäure (Zulkowski) 1041.
Metalle, Brechungsexponenten (Van Aubel) 161. — gegenseitiger Ersatz (Colson) 99. — Gewinnung aus Erzen (Bault) 1148*. – korrodierende Einw. verschiedener Agenzien (Gawalowski) 438. — leichte, elektrolytische Abscheidung (Becker) 526*. — Niederschlagen (Krüger & Co.) 932*. — Verbb. (Kurnakow) 584.
Metallflächen, Verzierung mit Gelatinefolien (Langbeck & Co.) 493*.
Metallgegenstände, Masse zum Einfetten (Vetter) 448*.
Metalllösungen, Elektrolyse (The Electrical Copper Comp.) 384*.
Metalloberflächen, Reinigen auf elektrolytischem Wege (Burgess) 439.
Metallpapier, Färben (Kaufmann) 159*.
Metallradikale, zusammengesetzte (Berthelot) 167.
Metallsalipyrine, Konst. (Bourgeois) 201.
Metallwalzen, gemusterte Herst. (Offenbacher) 934*.
Metanethol (Orndorff u. Morton) 904.
Metasol (Merck) 684.
Meteoreisen von Hayden-Creek (Hidden) 1307. — v. Iredell (Foote) 224.
Meteorit von Illinois Gulch (Preston) 874. — v. Pawlodarsk (v. Jeremejew) 920.
Meteorite, amerikanische (Preston) 1079.
Methan, Nitrierung (Konowalow) 975.
Methanal, Rkk. (Henry) 1122.
Methoäthenhexensäure (Rupe) 1132.
Methoäthylheptanonolid, Krystallform (Fock) 535.
Methoäthylolhexensäure (Rupe) 1132.
Methoxyäthylidenoxanilid (v. Pechmann u. Ansel) 1277.
Methoxybenzyläthyläther (Pschorr, Wolfes u. Buckow) 470.

Methoxybenzylcampher (Haller u. Müller) 297.
Methoxybenzylcyanid (Pschorr, Wolfes u. Buckow) 470.
Methoxybenzylidencampher (Haller) 813.
Methoxybenzylidendimethylketol (Walther u. Clemen) 1158.
Methoxybenzylmethyläther (Pschorr, Wolfes u. Buckow) 469.
Methoxybromphenyläthylurethan (Ransom) 415.
Methoxybromstilben (Walther u. Wetzlich) 911.
Methoxychlorisochinolin (Gabriel u. Colman) 1019.
Methoxychlorstilben (Walther u. Wetzlich) 911.
Methoxycyancrotonsäureester (Haller) 1269.
Methoxyformamidin (Stieglitz u. Mc Kee) 849.
Methoxylchlorphenylzimmtsäurenitril (Walther u. Wetzlich) 910.
Methoxykresol, Zimmtsäureester (Kalle u. Co.) 1086*.
Methoxylglauconinsäure (Doebner u. Bischkopff) 819.
Methoxyloxybenzaldehyd, Darst. (Geigy & Co.) 523*.
Methoxylstilben (Walther und Wetzlich) 909.
Methoxymesityloxyd (Pauly u. Lieck) 661.
Methoxymethylenharnsäure (Böhringer u. Sö.) 1084*.
Methoxymethyltoluoxazol (Henrich) 119.
Methoxynitrophenylzimmtsäure (Walther u. Wetzlich) 910.
Methoxynitrostilben (Walther u. Wetzlich) 910.
Methoxyphenanthren (Pschorr, Wolfes u. Buckow) 470. — Synthese (Pschorr, Wolfes u. Buckow) 469.
Methoxyphenanthrencarbonsäure (Pschorr, Wolfes u. Buckow) 470. 471.
Methoxyphenylaminozimmtsäure (Pschorr, Wolfes u. Buckow) 470.
Methoxyphenylcarbaminsäureäthylester (Vittenet) 30.
Methoxyphenylcarbimid (Vittenet) 30.
Methoxyphenylcarbostyril (Pschorr u. Wolfes) 124.
Methoxyphenylessigsäure (Pschorr, Wolfes u. Buckow) 470.
Methoxyphenylglycin (Diepolder) 292.
Methoxyphenylmethylbenzylidenpyrazole (Tambor u. Ernst) 978.
Methoxyphenylnitroacetovanillylakrylsäure (Pschorr) 471.
Methoxyphenylnitrozimmtsäure (Pschorr, Wolfes u. Buckow) 470.
Methoxyphenylnitrozimmtsäurenitril (Pschorr u. Wolfes) 124.
Methoxyphenylurethan (Ransom) 415.
Methoxytoluylsäure (Moschner) 862.
Methylacetylacetatamidobenzoësäure (Tröger) 257.
Methylacetylcarbinol (Henry) 1123.
Methylacetylmalonitril (Henry) 1123.
Methyladipinsäure (Wallach) 194.
Methyladipinsäureester (Dieckmann und Groeneveld) 715.
Methyläther, Brechungsverhältnis (Galitzin u. Wilys) 901.
Methyläthoxychromon (Bloch und Kostanecki) 672.
Methyläthylaceton, Phenylhydrazon (Plancher) 867.
Methyläthyläthylenmilchsäure (Pokrowski) 1069.
Methyläthylakrylsäure (Pokrowski) 1069.
Methyläthylbernsteinsäure, symmetrische (Auwers u. Mayer) 17.
Methyläthylbutylsulfinverbindungen (Strömholm) 956.
Methyläthylhexylsulfinverbindungen (Strömholm) 957.
Methyläthylketon (Henry) 1123. — Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533
Methyläthylpropionylthetin (Vanzetti) 800.
Methyläthylpropylisobutylammoniumchlorid (Le Bel) 1064.
Methyläthylpropylsulfinverbindungen (Strömholm) 956.
Methyläthylpropylzinncamphersulfonat (Pope u. Peachey) 655.
Methyläthylpropylzinnjodid (Pope und Peachey) 654.
Methyläthylsulfidquecksilberjodid (Smiles) 280.
Methyläthylthetin (Smiles) 280.
Methyläthylthetincamphersulfonat (Pope u. Peachey) 537.
Methylakridin (Königs) 301.
Methylakridiniumhydrat (Hantzsch u. Kalb) 114.
Methylakridiniummethylhydrat (Hantzsch u. Kalb) 114.
Methylal, Verbrennungswärme (Berthelot u. Delépine) 1058.
Methylalkohol, käufl., V. von Chlorverb. (Krüger) 756. — Reinigung (Loomis) 8[illegible].
Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd (Wedekind) 287.
Methylallylphenylbenzylchloride (Wedekind) 287.
Methylamidobenzaldehyd (Boehringer u. Söhne) 1114*.
Methylamidocyklohexan (Kishner) 653.
Methylamin, Tellurate (Lenher) 945.
Methylaminchlorhydrat (Fenner u. Ta[illegible]) 136.
Methylaminkadmiumbromid (Ragland) 281
Methylaminkadmiumchlorid (Ragland) 281
Methylaminoembeliasäure (Heffter u. Feuerstein) 606.
Methylaminomethylcumarin (v. Pechmann u. Schwarz) 344.

ıylaminonaphtakridin (Ullmann u. Naef) 0. 981.
ıylaminophenol (Diepolder) 291. 292; ansom) 415.
ıylaminopropandiol (Knorre) 1087*.
ıtylaminotrihydronaphtakridin (Ullınn u. Naef) 981.
ıylaminzinnbromid (Cook) 282.
ıylaminzinnbromür (Cook) 282.
ıylaminzinnchlorid (Cook) 281.
ıylaminzinnchlorür (Cook) 281.
ıylanilimidocarbaminthioglykolsäure arries u. Klamt) 1130.
ıylanilin (Wedekind) 594. — Einw. v. ›rmaldehyd (Goldschmidt) 1015. — ›erflächenspannung (Dutoit u Frideh) 533.
ıylanisidin (Diepolder) 291.
ıylbenzolazonaphtol (Mc Pherson) 32.
ıylbenzoylstickstoffchlorid (Stieglitz u. ›sson) 462.
ıylbenzylidencampher, Mol.-Vol. (Haller Müller) 506.
ylbernsteinsäure, Derivv. (Auwers u. ıyer) 16; (Meerburg) 169.
ıylbernsteinsäureamid (Meerburg) 757.
ylbrenzschleimsäureamid (Wheeler u. water) 719.
ıylbromphenylacetylstickstoffbromid hattaway u. Orton) 1276.
ıylbutan (Lefebore) 1013.
ıylcarboxylresorcylessigsäure (Gilbody, rkin jun. u. Yates) 1293.
ylchavicol (Schimmel u. Co.) 906.
ylchinoliniumhydrat (Hantzsch und ılb) 113.
ylchinolinoxyd (Hantzsch u. Kalb) 113.
ylchlorphenylacetylstickstoffchlorid hattaway u. Orton) 1275.
ıylchlortoluidin, Siedepunkt (Geigy u. .) 238*.
ylcumarintrimethylammoniumjodid (v. chmann u. Schwarz) 344.
ıylcyklohexamethylenketon (Konowav) 1101.
ıylcyklohexone (Kishner) 958.
ıylcyklohexanon (Wallach) 194; (Baer u. Villiger) 1022.
ıylcyklohexylhydrazin (Kishner) 653. 8.
ıylcyklopentanon (Bouveault) 195.
ıylcyklopentanonoxim (Bouveault) 195.
ıylcyklopentanonsäureäthylester (Bouault) 195.
ıylcyklopentanonsemicarbazon (Bouault) 195.
ıyldiäthoxydiphenylosotetrazon (v. chmann u. Bauer) 820.
ıyldiäthylsulfinjodidquecksilberjodid miles) 280.
ıyldiallylcarbinol (Maximowitsch) 1064.
ıyldichlorhydroisochinolin (Gabriel u. ›lman) 1020.
Methyldichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Chattaway u. Orton) 1275.
Methyldicyanglutarimid (Minozzi) 963.
Methyldiketopentamethylencarbonsäureester (Dieckmann u. Groeneveld) 716.
Methylenasparagine (Schiff) 172.
Methylenbishydroresorcin (Vorländer und Kalkow) 128.
Methylenbismethylhydroresorcin (Vorländer u. Kalkow) 129.
Methylenbisphenylhydroresorcin (Vorländer u. Kalkow) 129.
Methylenblauchlorhydrat (Hantzsch u. Osswald) 599.
Methylenbromid (Henry) 1122; (Pouret) 1201.
Methylenchlorid (Henry) 1122.
Methylenderivate, Kondensation mit arom. Nitrosoverbb. (Sachs) 967.
Methylendiäthylimidazol (Meyer u. Rohmer) 540.
Methylendiäthylsulfon (Kötz) 1124.
Methylendibenzimidazol (Meyer u. Rohmer) 540.
Methylendibenzolazimid (Meyer u. Rohmer) 541.
Methylendibromphenylhydroxylamin (Bamberger u. Tschirner) 971.
Methylendiguajakol 216.
Methylendimethylbenzimidazol (Meyer u. Rohmer) 540.
Methylendimethylketol (Walther u. Clemen) 1158.
Methylendimethylpyrrolidinammoniumhydroxyd (Willstätter) 555.
Methylendimethylpyrrolidinammoniumjodid (Willstätter) 556.
Methylendimononitromethylketol (Walther Clemen) 1159.
Methylendinitranilin (Meyer und Rohmer) 539.
Methylendiphenylhydroxylamin (Bamberger u. Blaskopf) 969; (Bamberger und Tschirner) 971.
Methylenditolylhydroxylamin (Bamberger, l'Orsa u. Tschirner) 970; (Bamberger u. Tschirner) 971.
Methylendixylylhydroxylamin (Bamberger, Baum u. Tschirner) 971.
Methylenglucose (Tollens) 330.
Methylhexoncarbonsäure (Fromm und Lischke) 1224.
Methylenjodid, Einw. v. Quecksilber (Thomas) 454. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot) 1192.
Methylenmannonsäurelakton (Clowes und Tolless) 455.
Methylenmethylgallussäure (Bignami und Testoni) 973.
Methylenmorpholon (Bischoff) 1016.
Methylenpapaverin (Königs) 302.
Methylensulfat (Delépine) 101. 249; Einw. auf Benzylalkohol (Delépine) 249.

Methylentetrahydrobenzoësäure (Einhorn) 418; (Einhorn u. Papastavros) 420.
Methylfurfurol, Rkk, (Widtsoe u. Tollens) 406.
Methylglauconinsäure (Doebner u. Bischkopff) 819.
Methylglutarsäure Halbnitril ders. (Dieckmann u. Groeneveld) 716.
Methylglykokollamidobenzoësäureester (Einhorn) 885*.
Methylglykokollanthranilsäureester (Einhorn) 884*.
Methylglyoxaläthoxyphenylhydrazoxim (Auden) 205.
Methylglyoxaläthoxyphenylosazon (Auden) 205.
Methylglyoxalythoxyohenylosotetrazon (Auden) 205.
Methylglyoxalmethylphenylphenylosazon (Auden) 205.
Methylglyoxalsalicylsäureosazon (Auden) 205; (v. Pechmann u. Bauer) 820.
Methylharnsäure (Boelringer & Sö.) 270*; (Behrend u. Meyer) 760; Konst.(Behrend u. Dietrich) 21.
Methylheptenon (Tiemann u. Tigges) 655.
Methyhexanolon (Franke u. Kohn) 403.
Methylhexanolsäure (Baeyer und Villiger) 1022.
Methylhexanolsäureäthylester (Baeyer und Villiger) 1022.
Methylhydronaphtakridin (Ullmann und Naef) 980.
Methylhypoxanthin, Verbrennungswärme (Berthelot) 590.
Methylierung, neue Methode (Prud'homme) 584.
Methylindol (Camps) 188.
Methylisocarbostyril (Gabriel u. Colman) 1020.
Methylisochinolin (Gabriel u. Colman) 1020.
Methylisochinoliniumhydrat (Hantzsch und Kalb) 113.
Methylisoharnstoff (Stieglitz u. Mc Kee) 848. 849.
Methylisophenyläthylharnstoff (Stieglitz u. Mc Kee) 848.
Methylisophenylharnstoff (Stieglitz u. Mc Kee) 849.
Methylisopropylakrylsäureester (Crossley u. Le Sueur) 168.
Methylisopropylbernsteinsäure (Bone und Sprankling) 1206.
Methylisopropylchinoxalin (Pauly u. Lieck) 661.
Methylisopropyldicyanglutarimid (Minozzi) 963.
Methylisopropyldicyantrimethylendicarbonsäureimid (Minozzi) 963.
Methylisuretin (Biddle) 173.
Methylitaconsäure (Molinari) 1295.
Methylketodihydrochinazolin (Bogert und Gotthelf) 914.
Methylketohexamethylen, Phenylhydrazon (Plancher) 1028.
Methylketol (Walther u. Clemen) 1158.
Methylketomethylencarbonsäureester (Dieckmann u. Groeneveld) 715.
Methylketostentamethylencarbonsäureester (Dieckmann) 714; (Dieckmann u. Groeneveld) 715.
Methylketylphenylharnstoff (Walther und Clemen) 1160.
Methylketylphenylthioharnstoff (Walther u. Clemen) 1160.
Methylmalonsäure, acidimetr. Wert (Massol) 535.
Methylmethoxychlorisochinolin (Gabriel u. Colman) 1020.
Methylmethoxyisocarbosyril (Gabriel und Colman) 1020.
Methylmethylaminohsiperidoncarbonsäuremethylamid (Willstätter) 1157.
Methylmethylpyrrolidin (Willstätter) 555.
Methylmorphin, Darst. (Merck) 1086*.
Methylmorphimethinmethylhydroxyd (Partteil und (Gronover) 1108.
Methylnaphtakridin (Ullmann und Naef) 979. 780.
Methylnaphtakridinsulfosäure (Ullmann u. Naef) 980.
Methylnitramin (Hantzsch) 108.
Methylnitrouracilcarbonsäure (Behrend u. Dietrich) 22.
Methyloktandienonol, cyklische Isomerisation (Léser) 12.
Methyloläthylakridin (Königs) 302.
Methylolbenzoësäure (Einhorn) 418; (Einhorn u. Ladisch) 419.
Methyloldesoxycinchonin (Königs) 302.
Methyloldesoxyconchinin (Königs) 302.
Methylolmethylakridin (Königs) 301.
Methyloxalursäure (Behrend u. Dietrich) 21.
Methyloxychinolin (Camps) 137.
Methyloxychlorisochiniolin (Gabriel und Colman) 1020.
Methyloxychromon (Bloch u. Kostanecki) 671. 672.
Methyloxyisocarbostyril (Gabriel u. Colman) 1019.
Methyloxymethylenharnsäure (Boehringer & Söhne) 1083*.
Methyloxyphenopyron (Bloch u. Kostanecki) 671.
Methyloxypurin (Tafel) 24.
Methylpentensäure (Franke u. Kohn) 403.
Methylpentosane, Rkk. (Widtsoe u. Tollens) 406.
Methylpentose, Isolierung (Bergell und Blumenthal) 518.
Methylpentosen (Votoček; Bey) 803.
Methylphenoxazinchinon (Diepolder) 291. 292.
Methylphenthiol (Bourgeois) 253.
Methylphenylacetylen (Nef) 856.

hylphenylacetylstickstoffchlorid (Chattaway u. Orton) 1275.
hylphenyläthylamin (Sommer) 1093.
ıylphenyläthylenthioharnstoff (Menne) ı5.
hylphenyläthylharnstoff (Sommer) 1093.
ıylphenylakridincyanid (Hantzsch und alb) 114.
ıylphenylakridiniumcyanid (Hantzsch ıd Kalb) 114.
ıylphenylakridiniumhydrat (Hantzsch ıd Kalb) 114.
ıylphenylakridol (Hantzsch u. Kalb) 113.
ıylphenylanilinotriazol (Busch u. Bauer) 75.
ıylphenylauramin (Stock) 546.
ıylphenylcyanamid (Stieglitz und Mc ɜe) 848.
ıylphenylcyanamid (Traube u. Wedelıdt) 1277.
ıylphenylfulven (Thiele) 809.
ıylphenylharnstoff (Stieglitz u. Mc Kee) 8.
ıylphenylhydrazincarbonsäureäthylter (Busch u. Heinrichs) 673.
ıylphenylhydrocyanauramin (Stock) 6.
ıylphenylketoxim (Hantzsch) 108.
ıylphenyloxychinolin (Börner) 123.
ıylphenylpropylharnstoff (Menne) 805.
ıylphenylsulfocarbamat (Orndorff und chmond) 290.
ylphenylthiourazil (Behrend u. Meyer) l.
ylphenyluracil (Behrend und Meyer) l.
ylphloroglucin (Weidel u. Pollak) 600; rosierung (Weidel u. Pollak) 601.
ylphosphorsäure (Cavalier) 102.
ylpikramid (Bamberger u. Müller) 412.
ylpiperazin (Esch u. Marckwald) 850.
ylpiperidinchloraurate (Fenner und fel) 136.
ylpiperidinoxyd (Lachman) 1068.
ylpropylcarbinolurethan als Schlaftel (Merck) 684.
ylpropyldicyanglutarimid (Minozzi) .
lpropyldicyantrimethylendicarbonl (Minozzi) 963.
lpropyldicyantrimethylensäure (Min-) 963.
lpropylketon (Hofer) 801; Oberhenspannung (Dutoit u. Friderich) 533.
lpyridincarbonsäure (Ladenburg u. ɔltze) 1103; (Pinner) 1225; (Pinner Lewin) 1226.
lpyridiniumhydrat ʒ (Hantzsch und ɔ) 113.
lpyrin, Verbrennungswärme (Berɔt) 590.
lpyrrolidincarbonsäureäthylester lstätter) 1157.
Methylpyrrolidindicarbonsäurediäthylester (Willstätter) 1157.
Methylresorcin (Merz u. Strasser) 760.
Methylresorcinessigsäure (Gilbody, Perkin jun. u. Yates) 1293.
Methylsalicylidencampher (Haller) 813.
Methylsalicylimid (Delépine) 123.
Methylsenföl (Behrend u. Meyer) 761.
Methylsorbosid (de Bruyn u. van Ekenstein) 759.
Methylsulfid, kritische Temp. (Ferretto) 1062.
Methylsyringasäure (Bignami u. Festoni) 976.
Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure (Talanzew) 1069.
Methyltetrahydroisochinolin (Gabriel u. Colman) 1020.
Methyltetramethyloxypiperidincarbonsäuremethylester (Chem. Fabrik auf Aktien etc.) 1081*.
Methyltetramethylpyrrolincarbonsäuremethylamid (Pauly u. Boehm) 977.
Methyltolylhydrazin (Labhardt u. v. Zembrzuski) 33.
Methyltolyltoluidotriazol (Busch u. Bauer) 1075.
Methyltriacetonalkamin (Chem. Fabr. auf Aktien etc.) 1081*.
Methyltriphenoxazinphenylazoniumchlorid (Diepolder) 293.
Methylumbelliferon (v. Pechmann und Schwarz) 345.
Methylvinyldiacetonalkamin (Chem. Fabr. auf Aktien etc.) 1081*.
Methylvinylidenoxanilid (v. Pechmann u. Ansel) 764. 1277.
Methylxanthin (Krüger) 211. — Wirkung (Albanese) 558.
Mikroben aus den Diffusionssäften (Laxa) 1298. — nitrifizierende, Arbeit (Winogradsky u. Omelianski) 918.
Mikrochemische Analyse (Pozzi-Escot) 61. 224.
Mikroorganismen, Ausschleudern (Zikes) 680. — Verh. in einem gefärbten Nährmittel (Cesaris-Demel) 509.
Mikrotinit (Lacroix) 623.
Milch, Analyse (Gallien) 436. — Bakteriologie (Calm u. Schinert) 730. — Best. des Fettes (Morini; Lézé) 69. — Best. d. Trockensubstanz u. d. Fettes (Morini) 69. — Beziehung zwischen D., Fett und Trockensubst. (Leonard) 926. — Emulgieren (Schach) 1007*. — erhitzte, Verkäsungsfähigkeit (Klein u. Kirsten) 1169. 1170. 1232. — Farbstoffe (Leach) 1169. — kondens., Best. des Rohrzuckers (Grünhut u. Riiber) 519. — Nachw. v. Salpetersäure (Utz) 875 — Proteïde (Babcock u. Russel) 430. 508. — Reinigung (Dunbar u. Kister) 264. — saure (Troili-Petersson) 307. — Schmutzgehalt (Bohrisch) 1299. — Steri-

lisierung (Bendixen) 159*. — Unters. auf Tuberkelbacillen (Ascher) 307. — zähe (Troili-Petersson) 307.
Milchbakterien (Kalischer) 776.
Milcheiweifs, Verdauung (Zuntz u. Sternberg) 1135.
Milchfäces, organ. Phosphor (Müller) 916.
Milchpasteurisierapp. (Sörensen-Nörlund) 491*.
Milchproben, Konservierung behufs Unters. (Schrott-Fiechtl) 926.
Milchsäure (Berthelot u. Delépine) 168. — Best. mittels Alkohol (Walck) 267. — Verk. im tierischen Organismus (Morishima) 45.
Milchsäurebakterien (Mac Donnell) 731. — in Käse (Leichmann u. v. Bazarewski) 1137. — d. Molkereigewerbes, Einteilung (Weigmann) 211. 212.
Milchsäurefermente in Emmenthalerkäsen (v. Freudenreich u. Jensen) 55. 213. 307. 731.
Milchsaft von Hura crepitans (Surie) 1210.
Milchwärmer (Hildebrand) 881*.
Milchzucker, Nachw. im Rohrzucker (Landin) 835.
Minenzünder (Tirmann) 494*.
Mineralien von Malfidano (Millosevich) 872. — mikroskopische Best. (van der Kolk) 60. — natürl. Färbungen (Weinschenk) 365. — von den Zinkgruben zu Franklin (Penfield u. Warren) 569.
Minerallagerstätten der Westalpen (Weinschenk) 567.
Mineralöle, Einw. von Schwefelsäure (Helmers) 886*.
Mineralwasser, Abscheidung d. doppeltkohlensauren Eisenoxyduls (Simon) 448*. — Füllen v. Flaschen (Blume) 159*. — gashaltige (Fofs) 881*. — von Jouhe (Bourcet) 784. — luftfreies Abfüllen (Bartelt) 1149*.
Milzbrandbacillus, Einw. auf Kohlehydrate (Napias) 1299.
Mischkrystalle v. Kaliumnitrat u. Thalliumnitrat, Bildg. u. Umwandlung (Van Eyk) 8. — zweier Stoffe, Erstarrungspunkte (Roozeboom) 7. — Umwandlungspunkte (Roozeboom) 8.
Mischmaschine (Zeidler u. Rother) 936*.
Miso, Darst. (Haury) 55.
Mörtel aus Schlacken (Stratmann) 446*.
Mörtelsand, chemische Bewertung (Donath) 632.
Moleküle, Best. d. absoluten Gew. (Gerstmann) 3. — Volum (Goldberg) 531.
Molekulargewicht, Best. (Mac Coy) 1186; nach der Tropfmethode (Rosset) 1059.
Molybdän, Darst. mit Hilfe fl. Luft (Stavenhagen) 101. — Trennung von Wo (Ibbotson u. Brearley) 490. — Vork. in d. Planzen (Demarçay) 400.
Molybdänbisulfid (Guichard) 246.
Molybdändioxyd (Guichard) 247.
Molybdänlegierungen, Analyse (Bornträger) 1140.
Molybdänsilicid (Vigouroux) 246. — neues, krystallisiertes (Guichard) 400. 755.
Molybdänweinsäure (Rosenheim u. Itzig) 802.
Monazit (Witt u. Theel) 1260. — v. Impilaks (Ramsay u. Zilliacus) 309.
Montejus (Luhn) 1150*.
Moorbäder (Schultze) 929*.
Moore, Bildg. v. Eisenanhäufungen (Van Bemmelen, Hoitsema u. Klobbie) 216.
Moosartige Gebilde, Herst. (Boehme) 1254*.
Moringa, Myrosin und Gummi (Jadin) 821.
Morphenol, Konst. (Vongerichten) 606.
Morphenolchinon (Vongerichten) 609.
Morphin (Partheil u. Gronover) 1103. — Konst. (Vongerichten) 608. — stickstofffreie Spaltungsprodd. (Vongerichten) 608. — toluolthiosulfonsaures (Tröger u. Linde) 612.
Morphol, Konst. (Vongerichten) 608.
Morpholine, direkte Darst. (Knorr) 737*.
Mosaikarbeiten (Pfister) 837*.
Mottenschutz (Roth u. Voigt) 1118*.
Mucin (Levene) 772.
Müll, Ofen zum Verbrennen (Wegener) 791*
Müllerit (Zambonini) 366.
Musculose (Eichengrün) 145.
Muskel, Extraktivstoffe (Siegfried) 47. — Phosphorsäuregehalt (Macleod) 47.
Muskelarbeit, Einflufs des Alkohols (Schäffer) 870. — Um- und Ansatz des Eiweifses (Caspari) 1135.
Mutase (Eichengrün) 144.
Mykonukleïnsäure (Herlant) 870.
Myricetin (Perkin) 669.
Myristinsäure (Bignami u. Testoni) 975
Myrosin, Verbreitung in Moringa (Jadin) 821.

Nährextrakt aus Hefe (Overbeck) 1008*.
Nährgelatine, Abmessen u. Abfüllen (Günther) 385.
Nährmittel, chemische (Eichengrün) 872.
Nährpräparat aus Hefe und Fett (Kleinschmidt jr.) 160*.
Nährstoff-Heyden (Eichengrün) 145.
Nährstoffe, Gewinnung aus Knochen etc. (Timmis) 697*.
Naftalan (Spiegel u. Naphtali) 356. 872.
Nahrungsfette, Verdaulichkeit im Darmkanal (Lührig) 683.
Nahrungsmittel, animalische, Verhalten im Organismus (Micko, Müller, Poda und Prausnitz) 676. — Zulässigkeit v. Chemikalien zur Konservierung (Gruber) 6[illegible]
Naphtaconchinon (Gabriel u. Colman) 6[illegible]
Naphtakridinreihe, Farbstoffe (Ullmann) 1080*. — Synthesen (Ullmann u. Naef) 979. 980.

aphtalin, Best. in Steinkohlengas (Colman u. Smith) 877. — Halogenderivv. (Klages u. Liecke) 1126. — Oberflächenspannung Dutoit u. Friderich 533.
aphtalindampf, Maximaldruck (Allen) 1027.
aphtalindicarbonsäure (Jaubert) 816.
aphtalinsäureschwarz S (Reverdin) 1311.
aphtalinschwarz (Reverdin) 1047.
aphtalinstearosulfosäure (Twitchell) 595.
aphtalintrisulfosäure (Erdmann) 130.
aphtalmorpholine (Knorr) 738*.
aphtalsäure, Darst. (Jaubert) 816. — Derivv. (Anselm u. Zuckmayer) 200.
aphtalsulfosäure (Anselm u. Zuckmayer) 200.
aphtanthracen, Konst. (Gabriel u. Colman) 605.
aphtanthrachinon, Konst. (Gabriel u. Colmann) 605. 816.
aphtasatz (Kovács u. Sötét) 442.
aphtazarin, Sulfosäure, Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 880*. — Zwischenprodd. der Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1184*.
aphtenthiole (Bourgeois) 253.
aphtil (Auwers u. Mayer) 16; (Auwers u. Schleicher) 17.
aphtilsäure (Auwers u. Mayer) 16. 17; (Auwers u. Schleicher) 17.
aphtilsäure, fumaroide (Auwers u. Schleicher) 16.
aphtochinon, Einw. von Stickstofftrioxyd (Schmidt) 666.
aphtochinonbenzoylphenylhydrazon (Mac Pherson) 31.
aphtochinonbenzylphenylhydrazon (Mac Pherson) 32.
aphtochinonchlorphenylhydrazon (Farmer u. Hantzsch) 111.
aphtochinondimalonsäureäthylester (Liebermann) 668.
aphtochinonisoindondicarbonsäurediäthylester (Liebermann) 668.
aphtochinonmethylphenylhydrazon (Mac Pherson) 32.
aphtochinonnitrophenylhydrazon (Farmer u. Hantzsch) 111.
aphtoësäure (Gabriel u. Colman) 605.
phtoketocumarancarbonsäureester Farbwerke) 495*.
phtolacetal (Fosse) 813.
phtolaldehyd, Darstellung (Geigy u. Co.) 23*.
phtolderivate, Esterifikation (Davis) 131. 49.
phtole (Manchot) 133.
phtolsulfochlorid (Bourgeois) 253.
phtolsulfosäure (Cassella & Co.) 320*.
phtopikrinsäure (Merz) 760.
phtopurpurin (Jaubert) 469.
phtoxybuttersäure (Bischoff) 1286.
phtoxyisobuttersäure (Bischoff) 1286.
phtoxyisovaleriensäure (Bischoff) 1286.
Naphtoxylacetamid (A.-Ges. f. Anilinfabr.) 1177*.
Naphtoxylessigsäurecarbonsäurediäthylester (Farbwerke) 495*.
Naphtoxypropionsäure (Bischoff) 1286.
Naphtoylbenzoësäure, Konst. (Gabriel u. Colman) 605.
Naphtylamin (Bamberger u. Müller) 412.
Naphtylaminsulfosäure (Cassella & Co.) 320*.
Naphtylbenzoësäure (Graebe) 816.
Naphtylcamphoformenamincarbonsäure (Tiegle) 905.
Naphtylcarbaminsäureäthylester (Vittenet) 30.
Naphtylcarbimid (Vittenet) 30.
Naphtylimidoäthylester (Wheeler und Atwater) 719.
Naphtyljodidchlorid (Willgerodt u. Schlösser) 814.
Naphtylphenylendiamin (Merz u. Strasser) 348.
Naphtylphenylformazylbenzol (Fichter und Schiefs) 853.
Naphtylphenyljodiniumhydroxyd (Willgerodt u. Schlösser) 814.
Naphtylpikramid (Wedekind) 594.
Narceïn (Leroy) 302.
Nargol 1210.
Narsarsukit (Christensen) 1306.
Nafskollergang (Jabobiwerk) 156*.
Natrium, Legierungen mit Cd, Pb u. Bi (Kurrakow u. Kusnezow) 584.
Natrium, Konst. d. gelben Strahlen (Fabry u. Perot) 799. — Nachweis neben Kalium (Schoorl) 1140.
Natriumacetylaceton, Einw. v. Chloressigester (March) 1204.
Natriumalgam (Kurrakow) 584.
Natriumammoniumtartrat (Cooper) 904.
Natriumarsenid (Lebeau) 650.
Natriumchlorid, Elektrolyse (Lorenz und Wehrlin) 746.
Natriumdioxydhydrat (de Forcrand) 277.
Natriumdisulfit, Addition an d. doppelten Bindungen (Labbé) 258.
Natriumhydrotartrate (Cooper) 904.
Natriumkaliumnitrat, Mischkrystalle (Hissink) 897.
Natriumkaliumsulfite, isomere (Fraps und Remsen) 946.
Natriummalonester (Willstätter) 1157.
Natriumnaphtolate und Bromfettsäureester (Bischoff) 1285.
Natriumnitrat, Leitfähigkeit (Schümann) 709.
Natriumphenolate und Bromfettsäureester) (Bischoff) 1285.
Natriumselenopentathionat (Norris u. Tag) 710.
Natriumsilbernitrat, Mischkrystalle (Hissink) 897. — Einw. auf Silbersalze (Fak-

tor) 999. — Zers. d. Säuren (v. Öttingen) 941.
Natriumwolframat, Lösungen (Pawlewski) 1201.
Natriumxylenolate, Bromfettsäureester (Bischoff) 1283.
Natrolith (v. Jeremejew) 921. — Einw. v. AmCl (Clarke u. Steiger) 1302.
Natronminetten (Brögger) 221.
Natronsalpeter, perchlorathaltiger, Schädlichkeit (Petermann) 686.
Natronthal, ägyptisches (Schweinfurth u. Lewin) 780.
Nebennieren, brenzkatechinähnliche Substanzen (v. Fürth) 729.
Negativpapier, abziehbares (Hofmann) 494*.
Neodym, Atomgew. (Meyer) 7.
Neodymchlorid (du Bois und Liebknecht) 94.
Neodymnitrat (du Bois u. Liebknecht) 94.
Nephelinsyenitvorkommnis, neues, in New-Jersey (Ransome) 223.
Nephente (Eichengrün) 145.
Neroliöl (Walbaum) 1134.
Nessler's Reagens (Egeling) 1138.
Neugeborene, Zus. (Camerer jun.) 675.
Neurinverbb., krystall. Unters. (Gulewitsch) 900.
Neurodamin (Eichengrün) 145.
Neurostearinsäure (Thudichum) 262.
Neutralisationswärme (Thiel) 796.
Nichtelektrolyte, elektr. Reduktion (Haber) 578. — Gefrierpunkt wässeriger Lsgg. (Loomis) 897.
Nickel, Äthylendiaminverbb. (Kurnakow u. Gwosdarew) 9. 167. — Nickel, Äthylenverb. (Kurnakow) 402. — Best. in Nickelstahl (Sargent) 1245. — CO-Verbindung (Winkler) 1307. — Einschlufs von H. (Baxter) 99. — elektrolytisches, Widerstand (Flemming) 754. — kolorimetr. Best. im Stahl (Fieber) 1244. — spez. Wärme (Tilden) 1059. — Trennung von Eisen (Ibbotson u. Brearley) 1245.
Nickelarsenid (Granger u. Didier) 1012.
Nickelborat, (Ouvrard) 582.
Nickelcarbonyl, Zers. in Lsg. (Lenher und Loos) 754.
Nickeldoppelrhodanide (Rosenheim u. Cohn) 1125.
Nickelphosphür, (Maronneau) 845.
Nickelsuperoxyd (Tanatar) 458.
Nierensteine, Zus. (Spiegel) 616.
Nikotin absorbierende Patrone für Tabakspfeifen (Landfried) 237*. — Nachweis (Schindelmeiser) 67. — Wirkung auf die Atmung u. den Kreislauf (Winterberg) 559.
Nikotinsäure (Pinner) 1225.
Niobate der seltenen Erden (Prior) 621.
Nirvanin (Eichengrün) 143.
Nitragin (Dawson) 773.
Nitranilin, Einw. von Formaldehyd (Meyer u. Rohmer) 539. — elektrolytische Reduktion (Sonneborn) 1015.
Nitraniline, methylierte, Nitrosamine (Bamberger u. Müller) 411.
Nitrate, Best. (Van Deventer) 265.
Nitrifikation des organischen Stickstoffs (Omelianski) 918.
Nitrifikationsbakterien, Arbeit (Winogradski und Omelianski) 918. — Kultivierung (Omelianski) 918.
Nitrile, aromatische, Darst. (Scholl) 104. — physiologische Eigenschaften (Fiquet) 1032. — Verdampfungswärme (Louguinine) 451.
Nitrit, Nachw. im Trinkwasser (Spiegel) 833.
Nitrite der Alkalien, Farbe (Divers) 651. — Reaktion mit Sulfiten (Divers u. Haga) 842 1197. — im Trinkwasser, hygienische Bedeutung (Schaer) 1231.
Nitroaceton (Lucas) 14.
Nitroacetophenon (Camps) 138.
Nitroacetvanillin (Pschorr u. Sumuleanu) 121.
Nitroäthan (Lachman) 1066. — Darst. (Auger) 1263.
Nitroaminobenzylalkohol (Meyer u. Rohmer) 540.
Nitroanilinophenylnaphtophenazonium (Kehrmann u. Valencien) 615.
Nitroapigenin (Perkin) 669.
Nitroapigetrin (Perkin) 669.
Nitrobenzalazin (Minunni u. Carta-Satta) 340.
Nitrobenzaldehyd, Darst. (Kalle und Co.) 885*.
Nitrobenzaldoxim, Darstellung (Farbwerke) 886*.
Nitrobenzenylaminophenol (Ransom) 414.
Nitrobenzoësäuren, elektrolyt. Reduktion (Wülfing) 1175*.
Nitrobenzol (E. Bamberger u. Brody) 542. — elektrolytische Reduktion (Haber) 578; (Haber u. Schmidt) 591. — Überführung in o-Nitrophenol (Wohl) 11[illegible]. — Umwandl. in Anilin (Abelous u. Gérard) 659.
Nitrobenzolsulfosäure, Kondens. mit Toluylendiamin (Aktienges. f. Anilinfabr.) 880*.
Nitrobenzolverbb., elektrolyt. Reduktion (Anilinölfabrik Wülfing) 1175*.
Nitrobenzoylaminophenolbenzoat (Ransom) 414.
Nitrobenzoylbenzolsulfochlorid (Hollis) 90[illegible]
Nitrobenzoylbenzolsulfosäure (Hollis) 9[illegible]
Nitrobenzoylbenzolsulfosäurelaktim (Hollis) 903.
Nitrobenzoylcarbonylaminophenol (Ransom) 414.
Nitrobenzoylmethylaminophenol (Ransom) 415.
Nitrobenzoyloxyphenylurethan (Ransom) 414.

itrobenzylidenäthylphenylhydrazone (Labhardt u. v. Zembrzuski) 33.
itrobenzylidenbornylamin (Forster) 198.
itrobenzylidendimethylketon (Walther u. Clemen) 1158.
itrobenzylidendiphenylhydrazone (Labhardt u. v. Zembrzuski) 33.
itrobenzylidenmethylphenylhydrazone (Labhardt u. v. Zembrzuski) 33.
itrobenzylidenmethyltolylhydrazone (Labhardt u. v. Zembrzuski) 33.
itrobenzylnitramin (Hantzsch u. Kissel) 116.
itrobenzylphenyläthersulfosäure (Farbwerke etc.) 1084*.
itrocamphan (Forster) 544.
itrocarvakrol (Kehrmann u. Schoen) 255.
itrochinonphenylhydrazon (Farmer und Hantzsch) 110.
itrocyklopentadiën (Thiele) 808.
Nitroderivate, in Ameisensäure gelöst, kyoskop. Verh. (Bruni u. Berti) 1258.
Nitrodiäthylbenzylamincarbonsäure (Einhorn u. Papastavros) 419.
Nitrodiamidoanthrachinonsulfosäuren, Farbstoffe für Wolle (Badische etc.) 1214*.
Nitrodimethylaminomethylcumarin (v. Pechmann u. Schaal) 843.
Nitrodimethylanilin (Trillat) 252.
Nitrodimethyldiphenylcarbamid (Vittenet) 26.
Nitrodimethylphenylcarbaminsäureäthylester (Vittenet) 30.
Nitrodimethylphenylcarbimid (Vittenet) 30.
Nitroflavinduline (Kehrmann u. Stoffel) 614.
Nitrohexan, Darst. (Auger) 1263.
Nitroisobutan, Darst. (Auger) 1263.
Nitroketone (Angeli) 723.
Nitrokörper, Rkk. (Hantzsch u. Kissel) 115; (Haber) 1193.
Nitromenthon (Harries u. Roeder) 197.
Nitromethane, neue Darst. (Auger) 1263.
Nitromethylanilin (Bamberger u. Müller) 413.
Nitromethylglyoxim (Steffens) 18.
Nitromethylketol (Walther u. Clemen) 1159.
Nitronaphtalin (Friedländer) 298.
Nitronaphtalsäure (Allen) 1048.
Nitronaphtalsäureanhydrid (Anselm und Zuckmayer) 200.
Nitronaphtalsulfosäureanhydrid (Anselm u. Zuckmayer) 200.
Nitronitrosonaphtole (Friedländer) 298.
Nitroparaffine, Salze (Lucas) 14.
Nitroparaffine, Leitfähigkeit (Sulc) 892.
Nitrophenoxylacetamid (A.-Ges. f. Anilinfabrik.) 1178*.
Nitrophenyläthylcarbonat (Ransom) 415.
Nitrophenylcumarin (Walther u. Wetzlich) 910.
Nitrophenylendiamin (Badische etc.) 380*.
Nitrophenylhydroxytriazol (Young u. Witham) 818.
Nitrophenylhydrazon (Bamberger u. Djierdjian) 670.
Nitrophenylmethylnitrosamin (Bamberger u. Müller) 413.
Nitrophenylmethylpyrazolon (Fichter, Enzenauer u. Uellenberg) 671.
Nitrophenylnaphtophenazonium (Kehrmann u. Valencien) 615.
Nitrophenyloktohydroxanthendion (Vorländer u. Straufs) 130.
Nitrophenylzimmtsäure (Walther u. Wetzlich) 909.
Nitropropan, Darst. (Auger) 1263.
Nitropropioltabletten 354.
Nitroprussidnatrium (Lewin) 103.
Nitroresorcinmonoäthyläther (Henrich) 119.
Nitrosäuren, Derivate (Hantzsch u. Kissel) 115.
Nitrosamine (Lachman) 1067.
Nitrosate (Ipatjew) 756.
Nitrosoäthyldihydroisolauronamin (Blanc) 348.
Nitrosoalkylurethane (Hantzsch) 116.
Nitrosoalkylurethane (Brühl) 466.
Nitrosoaryle, Einw. auf Alkylarylhydrazine (Bamberger u. Stiegelmann) 331.
Nitrosodimethylanilinchlorhydrat (Hardin) 1227.
Nitrosodimethylphloroglucin (Brunnmayr) 599.
Nitrosohydroxamsäure (Bamberger und Müller) 326.
Nitrosomenthan (Harries u. Roeder) 197.
Nitrosomesitylen (E. Bamberger u. Brady) 543.
Nitrosomethylpikramid (Bamberger und Müller) 411.
Nitrosonaphtol (Möhlau u. Strohbach) 864.
Nitrosoorcin, Konst. (Henrich) 118.
Nitrosophenol (Farmer u. Hantzsch) 111.
Nitrosophenylamylamidoessigsäure (Einhorn u. Pfeiffer) 420.
Nitrosotoluol (E. Bamberger u. Brady) 542.
Nitrosoverbb. (Brühl) 466. — Bildungsweise (Schmidt) 959. — kryoskopisches Verh. (Auwers u. Bartsch) 499.
Nitrosoxylol (E. Bamberger u. Brady) 543.
Nitrosulfobenzoësäure, symmetr. Chlorid (Hollis) 902.
Nitrosylchlorid (Van Heteren) 89. — Rk. mit organ. Verbb. (Ipatjew) 756.
Nitrotetraphenylendiamin (Haeufsermann) 968.
Nitrothiobenzoësäuredisulfid (Kym) 299.
Nitrothymol (Kehrmann u. Schoen) 255.
Nitrotoluylaldoxim, Darst. (Farbwerke etc.) 886*.
Nitrotoluylendiamin (Badische etc.) 380*.
Nitrovanillin (Pschorr u. Sumuleanu) 121.
Nitrovanillinmethyläther (Pschorr u. Sumuleanu) 122.
Nitroveratrumsäure (Pschorr u. Sumuleanu) 122.

Nitroverbindungen, aromatische, Umlagerungen (Friedländer u. v. Scherzer) 409. — Salze mit Stickstoffbasen (Konowalow) 1092. — Trennung (Konowalow) 1092.
Nitrozimmtsäurenitrile, Umlagerungen (Pschorr u. Wolfes) 123.
Normalelektroden (Bode) 796.
Normalelemente (Bose) 796.
Norpinsäure (Kerschbaum) 1024.
Nukleïn, Fütterungsverss. (Kornauth) 365.
Nukleïne, Verh. bei der Entkräftung (Nemser) 915.
Nukleïnmetallverbindungen 1210.
Nukleïnsäure (Herlant) 870.
Nukleïnsäuren, Darst. aus pflanzlichen Organen (Farbenfabriken etc.) 1113*.
Nukleïnstoffwechsel (Loewi) 871.
Nukleoalbumin (Storch) 142.
Nukleohiston (Storch) 142.
Nukleol 1210.
Nukleone (Krüger) 46.
Nural 355.

Oberflächenspannung organischer Fll. (Dutoit u. Friderich) 533.
Oberflächenspannungen von Gemischen von H_2SO_4 u. W. (Linebarger) 580.
Obstweinessig (Doolittle u. Hess) 1173.
Ochronose (Hecker u. Wolf) 265.
Oculin (Eichengrün) 144.
Ofen, elektrische (Siemens & Halske) 526*.
Öl, ätherisches, v. Chrysanthemum japonicum (Perrier) 858; d. Pappelknospen (Fichter u. Katz) 127.
Öle, ätherische (Schimmel & Co.) 903.
Öl, fettes, von Carthamus tinctorius (Le Sueur) 857.
Öle, fette, Best. d. Bromabsorption (Mac Ilhiney) 377; Jodzahl (Marshall) 1039; Oxydieren (Rosenblum etc.) 1256*; Reinigung (Aktiebolaget etc.) 1149*; mittels Calciumcarbid (de la Roche) 158*; Sauerstoffabsorption (Lippert) 633; Unters. nach Hübl (Gill u. Adams) 630.
Ölfarbenanstriche (Rohloff) 699*.
Ölfiltrierapparat (Klingenberg) 1149*.
Ölkuchen, Düngewert (Malpeaux) 431.
Ölsäure, Isomerisationsverhältnisse (Albitzky) 757. — Trennung v. anderen Fettsäuren (Lewkowitsch) 926.
Ofen, elektr. geheizter (Lance u. de Bourgade) 932*.
Oktan, Oberflächenspannung (Dutoit und Friderich) 533.
Oktandion (Hofer) 801.
Oktasparttriamid (Schiff u. Marzichi) 717.
Oktobenzylaminoklaspartid (Schiff u. Betti) 718.
Oktohydroakridindion (Vorländer) 128; (Vorländer u. Kalkow) 129.
Oktohydroxanthendion (Vorländer u. Kalkow) 128.
Oktohydroxanthendione (Vorländer) 128.
Oktylamin (Kishner) 958.
Oktylhydrazin (Kishner) 653. 958.
Oktylhydrazylphenylsulfoharnstoff (Kishner) 653.
Olefine, Bildungsgeschwindigkeit (Brussow) 1063. — Verh. von Merkurisalzen (Hofmann u. Sand) 1264.
Olive, Keimung (Sani) 773.
Olivenöl, Best. d. freien Fettsäuren (Moore) 1040.
Olivin Latiums (Zambonini) 366.
Opiansäure, Verbrennungswärme (Leroy) 661.
Opiansäuremethylester, Verbrennungswärme (Leroy) 662.
Orangenschalenöl (Schimmel & Co.) 906.
Orchadol (Eichengrün) 144.
Orcylaldehyd (Farbenfabriken) 742*. — Darst. (Geigy & Co.) 523*.
Organische Substanzen, Synthese auf elektrischem Wege (Dony-Hénault) 1262.
Orleans, Farbstoff (Zwick) 607.
Ornithin (Schulze u. Winterstein) 20.
Orthit v. Arendal (Pribram) 846.
Orthoform (Eichengrün) 143.
Ortholipasisch (Achard u. Clerc) 265.
Orthonitroderivate (Angeli) 723.
Orthonitrosäuren (Angeli) 724.
Osazone, Löslichkeitsverhältnisse (Neuberg) 966. — neue (Auden) 204. — Reinigung zur Best. ihrer optischen Drehungsrichtung (Neuberg) 105.
Osloporphyre (Brögger) 221.
Osmotischer Druck, Gesetz (Ikeda) 1196; konzentrierter Lsgg. (Ewan) 243.
Osmotischer Versuch nach Nernst (Brown) 1192.
Osotetrazin (v. Pechmann u. Bauer) 820.
Ovarialmucoide, Chemie (Leathes) 45.
Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure (Kötz) 1124.
Oxalessigsäure (Fenton u. Jones) 170. 327. — Bildg. (Fittig) 1270.
Oxalsäure (Dains) 1128; (Smith u. Tollens) 1207. — Best. in sauren Rübenblättern (Bülow) 374. — Bildg. durch Bakterien (Zopf) 731.
Oxalsäureäthylester, Rk. mit Campher (Tingle) 905.
Oxalsäuredimethylester, kryoskop. Verh. (Auwers u. Dohrn) 499.
Oxalsäurelösungen, Oxydation (Jorissen u. Reicher) 274.
Oxanilid (v. Pechmann u. Ansel) 1276.
Oxaniliddicarbonsäuremethylester (v. Pechmann u. Ansel) 764.
Oxanilsäure (v. Pechmann u. Ansel) 1276.
Oxanthrol (Manchot) 132.
Oxaphor (Eichengrün) 144.
Oxazinfarbstoffe, orthochinoide Struktur (Green) 140.
Oxim $C_{10}H_{16}$:NOH (Bertram u. Helle) 1102.

dimidoadipinsäureäthylester (Dieckmann) 714.
:imidobuttersäureäthylester (Dieckmann u. Groeneveld) 716.
:imidodicarbonsäuren (Dieckmann) 713.
:imidoketone als Pseudosäuren (Farmer u. Hantzsch) 111.
imidomethyladipinsäure (Dieckmann u. Groeneveld) 716.
imidomethyladipinsäureester (Dieckmann u. Groeneveld) 715.
imidopimelinsäure (Dieckmann) 715.
imidopropionsäureäthylester(Dieckmann 1. Groeneveld) 716.
imidozimmtsäureäthylester (Dieckmann 1. Groeneveld) 716.
methylbenzonitrile (Henry) 200.
yäthylidenoxanilid (v. Pechmann u. Ansel) 1276.
yäthylmethylchinolin (Camps) 426.
yäthylsulfonsäure, Energie (Cojazzi) 801.
yaldehyde, aromatische, Darst. (Geigy 1. Co.) 523*; (Farbenfabriken) 742*.
yamidodinitrodiphenylamin (Kalle u. Co.) 055*.
ranthrachinone, Darst. (Farbwerke) 741*.
ranthrachinonsulfosäuren (Farbwerke) 41*. — Darst. (Badische Anilin- und odafabrik) 1178.
razobenzol (Farmer u. Hantzsch) 109. - S-haltige Verb. mit Aminophenol Ris) 852.
'azobenzolsulfosäuren (Auwers) 1280.
'azokörper, Konst. (Farmer u. Hantzsch))9; (Auwers) 1279.
azoverbindungen, Natur (McPherson) 30.
bassorin (Hilger u. Dreyfus) 1218.
benzalacetophenon (Borsche) 1289.
benzalazin (Minunni und Carta-Satta) :0.
benzaldehyd (Delépine u. Rivals) 123; 'arbenfabriken) 742*. — Darst. (Geigy Co.) 523*.
benzamid, Einw. v. KOBr (Van Dam) 6.
benzoësäure (Fels) 953. — Acidimetrie nbert u. Astruc) 370.
)enzoësäureäthylester (Bischoff) 1288.
)enzoësäureester (Bischoff) 1288.
)enzoësäuren, Amide, Einw. v. Kaliumpobromit (Van Dam) 255.
›enzole (Manchot) 133.
›enzylalkohol, Einw. v. Brom (Auwers Daecke) 192; (Auwers u. Richter) 193.
›enzylidendimethylketol (Walther u. :men) 1158.
enzylidendiphenylhydrazon (Labhardt v. Zembrzuski) 33.
enzylidenmethylphenylhydrazon (Labdt u. v. Zembrzuski) 33.
enzylidenmethyltolylhydrazon (Labdt u. v. Zembrzuski) 33.
iazolone (Rupe u. Labhardt) 549.
Oxybrenztraubensäure, Aktivität (Aberson) 328.
Oxycamphenilansäure (Bredt u. Jagelki) 260.
Oxycarbostyril aus Anthranilsäure (Erdmann) 302.
Oxychinoline, Synthese (Camps) 137. 426.
Oxychinolinglucuronsäure (Brahm) 50.
Oxychlorisochinolin (Gabriel u. Colman) 1019.
Oxycinchoninsäure (Camps) 427.
Oxycotarnin (Wulf) 1030.
Oxydation, freiwillige (Manchot) 132. — organ. Substanzen mit alkalischer Permanganatlsg. (Donath u. Ditz) 325.
Oxydationserscheinungen bei organ. Verbb. (Berthelot) 1122.
Oxydesoxycaffeïn (Baillie u. Tafel) 25.
Oxydiäthoxychalkon (Harpe u. v. Kostanecki) 550.
Oxydiäthylendisulfidmethylsulfinverbb. (Strömholm) 957.
Oxydiäthylamidobenzaldehyd (Geigy & Co.) 239*.
Oxydiaminrot (Reverdin) 1047.
Oxydiaminschwarz (Reverdin) 1047.
Oxydimethylamidobenzaldehyd (Geigy & Co.) 239*.
Oxydimethylaminoacetophenon (v. Pechmann u. Schaal) 343.
Oxydiphenylacethydrazid (Wedel) 854.
Oxydiphenylharnstoff (Auwers, Traun u. Welde) 188; (E. Fischer) 807.
Oxydiphenyllakton (Wedel) 854.
Oxyhämoglobin, Verteilung des N (Hausmann) 726.
Oxyheptylsäure (Auger) 1263.
Oxyhydrinden (Moschner) 861.
Oxyhydrindenmethyläther (Moschner) 862.
Oxyhydrochinon (Fels) 951.
Oxyhydrochinone, Triacetylderivv. (Farbenfabriken etc.) 1087*.
Oxyhydroisogeraniumsäureäthylester (Tiemann u. Tigges) 656.
Oxyindophenolthiosulfosäuren (Sandoz) 1253*.
Oxyisoamylsulfonsäure, Energie (Cojazzi) 801.
Oxyisobutyraldehyd (Franke) 1202.
Oxyisobutyraldoxim (Franke) 1202.
Oxyisocarbostyril (Gabriel u. Colman) 1019.
Oxyisochinolincarbonsäureester (Gabriel u. Colman) 1019.
Oxyisovaleriansäure (Fromm u. Lischke) 1224.
Oxyketone, krystallographisches Verh. in Naphtalin (Auwers u. Betteridge) 499.
Oxybenzylcyanid (Pschorr, Wolfes und Buckow) 470.
Oxylepidon (v. Pechmann u. Schwarz) 345.
Oxymerkurobenzoësäure (Pesci) 1097.
Oxymethylanthrachinone (Marfori) 1292.
Oxymethylbenzhydrazid (Wedel) 854.
Oxymethylchinolin (Camps) 137.

Oxymethylenharnsäure (Boehringer und Söhne) 270*.
Oxymethylenharnsäuren, alkylierte, Darst. (Boehringer u. Söhne) 1083*.
Oxymethylenphenylessigsäuremethylester (Börner) 122.
Oxymethylentropinon (Willstätter u. Iglauer) 553.
Oxymethylhexencarbonsäure (Fromm und Lischke) 1224.
Oxymethylmethylchinolin (Camps) 426.
Oxymethyloktenon (Léser) 13.
Oxymethylsulfonsäure, Energie (Cojazzi) 801.
Oxynaphtalanilid (Anselm u. Zuckmayer) 200.
Oxynaphtalimid (Anselm u. Zuckmayer) 200.
Oxynaphtaloxim (Anselm u. Zuckmayer) 201.
Oxynaphtalphenylhydrazon (Anselm und Zuckmayer) 201.
Oxynaphtalsäureanhydrid (Anselm u. Zuckmayer) 201.
Oxynaphtochinonessigsäure (Liebermann) 668.
Oxynaphtolsäureanhydrid (Anselm u. Zuckmayer) 200.
Oxynaphtyloxytoluylsäure (Eichengrün) 620.
Oxynitrodiphenylaminsulfocarbonsäure (Farbwerke) 1215*; (Aktienges. f. Anilinfabr.) 1056*.
Oxyönanthylsäure (Baeyer u. Villiger) 1022.
Oxyönanthylsäureäthylester (Baeyer u. Villiger) 1022.
Oxyphenopyronol (Bloch u. Kostanecki) 671.
Oxyphenoxacetsäuren, Darst. (Lederer) 1116*.
Oxyphenylchinolin (Camps) 427.
Oxyphenylmethylbenzylidenpyrazolon (Tambor u. Ernst) 978.
Oxyphenylmethylurethan (Ransom) 415. 548.
Oxyphenylpropionsäurelakton (Erdmann) 887*.
Oxyphenylurethan (Ransom) 413. 506. 548.
Oxyphtalsäure (Moschner) 862.
Oxypiperidine, Metallverbb. (Chem. Fabr. auf Aktien) 1082*.
Oxypivalinsäure (Wessely) 1202.
Oxypropionylphenetidid (Bischoff) 1016.
Oxypropylchinolin (Camps) 427.
Oxypseudocumylalkohol (Auwers u. Maafs) 186.
Oxypurin, Verbrennungswärme (Berthelot) 590.
Oxysulfonsäuren, Energie (Cojazzi) 801.
Oxytoluylaldehyd, Darst. (Geigy & Co.) 523*.
Oxytriazole (Rupe u. Labhardt) 548.
Oxytrinitrodiphenylamin (Kalle & Co.) 1055*.
Ozon (Curie u. Frau) 85. — Best. (Ackermann) 923; (Teclu) 1139. — Bildung bei der Zers. v. W. durch Fluor (Moissan) 1153. — elektr. Darst. (Verley) 1120*.
Ozonerzeuger, Kühlung d. Elektroden (Abraham u. Marmier) 527*.

Pachyrhizid (Van Sillevoldt) 208.
Palladium, Äthylendiaminverbb. (Kurnakow und Gwosdarew) 9. 167. — mikrochemische Rk. (Pozzi-Escott u. Couquet) 1092.
Palladiumsalze (komplexe) 504.
Pankreas, Zucker zerstörende Eigenschaften (Pierallini) 828.
Pankreassteine (Baldoni) 264.
Papain, Einw. d. Wärme (Harlay) 918; auf Fibrin und Albumin (Harlay) 676; auf Pepsin u. Pankreatin (Carles) 1229.
Papier für geheime Mitteilungen (Kretschmann) 1256*. — Leimen (Schulte) 1004*. — Tränken (Post) 1148*.
Papierbahn (Pommrich) 839*.
Papierfabrikationswasser, Reinigung (Seidel) 442.
Papierholländer (Partington) 1004*.
Papierlauf, Regelung (Zuber, Rieder & Co.) 493*.
Papiermaschine (Eichhorn) 493*.
Papiermaschinensiebe (Marschhausen) 839*.
Papiermasse aus dem Wurzelfilz d. Schilfrohrs (v. Feszty) 639*.
Papierstoff, Herst. (Wüstenhöfer) 493*.
Papillin 1301.
Papin (Eichengrün) 143.
Pappelöl (Fichter u. Katz) 127.
Pappelölterpen (Fichter u. Katz) 127.
Pappen, Leimen u. Färben (Benndorf) 639*.
Pappenmaschine (Eichhorn) 493*.
Parabansäure, Synthese (Cazeneuve) 10[illegible] 252.
Parachymosin (Bang) 917.
Paralaurionit (Smith) 484. 568.
Paraldehyd (Lewin) 104.
Paramucosin (Leathes) 45.
Paranitroanilinrot, Herst. und Reserven (Gandourini) 1254*.
Parawolframate, Eigenschaften (Hallopeau) 278.
Paraxanthin (Krüger) 211.
Parianit (Peckham) 922.
Pasteurisieren (Calm u. Shinert) 730. — v. Fll. (Streubel) 160*.
Pasteurisierungsapparat (Braune) 697*.
Patrinit (Guillemain) 57.
Pech (Holde) 440.
Peche, chem. Unterscheidung (Holde und Marcusson) 441.
Pectolith, Einw. von AmCl (Clarke und Steiger) 1302.
Pentabenzidinoktaspartid (Schiff u. Betti) 718.
Pentabromäthan (Pouret) 1201.
Pentabromanilin (Hantzsch u. Smythe) 721.
Pentabrombenzol (Jacobson u. Loeb) 308.
Pentabrombenzoldiazonium (Hantzsch und Smythe) 721.
Pentabromdimethoxyxylenol (Auwers und Burrows) 42.

'entabromhomooxybenzaldehyd (Auwers) 37; (Auwers u. Burrows) 42.
'entabromoxyxylylendiacetat (Auwers u. Burrows) 42.
'entabromphenol (Auwers u. Anselmino) 334.
'entabromphenolbrom (Fels) 954.
'entabromtoluchinon (Auwers u. Burrows) 42.
'entacetylamidodimethylphloroglucin (Brunnmayr) 599.
'entachlorphenol (Fels) 951.
'entaglykol (Wessely) 1202.
'entaldol (Wessely) 1202.
'entamethylacetophenon (Nef) 854.
'entamethylbenzhydrol (Weiler) 538.
'entamethylbenzol, Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533.
'entamethyldiphenylmethan (Weiler) 537. 538. 724.
'entamethylenhexacarbonsäureester (Bottomley u. Perkin jun.) 802.
'entamethylentricarbonsäure (Bottomley u. Perkin jun.) 536. — Synthese (Bottomley u. Perkin jun.) 802.
'entamethylentricarbonsäuremethylester (Bottomley u. Perkin jun.) 802.
'entamethylglutarsäurediäthylester (Bouveault) 250.
'entamethyloktohydroxanthendion (Vorländer u. Kalkow) 129.
'entanhexacarbonsäureäthylester (Bottomley u. Perkin jun.) 802.
'entanhexacarbonsäureester (Bottomley u. Perkin jun.) 536.
'entantricarbonsäure (Bottomley u. Perkin jun.) 536.
'entaoxybenzol (Weidel u. Pollak) 601.
'entosane, automatischer App. zur Best. derselben (Staněk) 788.
'entosen (Bey) 803. — Isolierung (Bergell u. Blumenthal) 518.
'ephin, Absonderung bei Erkrankung des Magens (Roth) 618.
'epsin, Bestimmung d. Verdauungsprodd. (Effront) 70. — Unters. (Slis) 1300.
'epsine des Handels (Venturini u. Cotta) 618. 685.
'epton, Vork. in Pflanzenteilen (Bokorny) 1133.
'erchlorat, Best. im Chilesalpeter (Ahrens u. Hett) 1104.
'eriklin (Viola) 919.
'eriodisches System (Schirmeisen) 1193.
'ernitrosocampher (Rimini) 1026.
'ernitrosofenchon (Rimini) 1026.
'ernitrosomenthon (Rimini) 1026.
'eronospora, Bekämpfung mit essigsaurem Kupfer (Passerini) 432. — Bekämpfungsmittel (Kelhofer) 432.
'eronskit v. S. Ambrogio (Boeris) 779.
'eroxyde, organische (Vanino und Uhlfelder) 1095.
Persulfosäure, neues Oxydationsmittel (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 445*.
Perubalsam, Prüfung (Dietze) 999.
Petersilienöl (Bignami u. Testoni) 975.
Petrole Rumäniens (Saligny) 60.
Petroleum von dem Olindafeld (Richardson) 873. — Reinigung (Stelzer u. Opitz) 696*; (Henry) 840*. — von Texas (Richardson) 873.
Petroleumasphalt (Kovács u. Sötét) 442.
Petroleumpech (Kovács u. Sötét) 442.
Petrosulfolum (Eichengrün) 144.
Pfeilgifte, Unterss. (Brieger) 510.
Pferdebohne, Kulturvers. (Seissl u. Gross) 831.
Pferdefleisch, Best. des Glykogens (Hagwood) 787.
Pflanzen, Einfl. d. Standweite auf d. chem. Zus. (v. Seelhorst u. Panaotovic) 364.
Pflanzengelees, natürliche (Carles) 1229.
Pflanzenschleime (Hilger u. Dreyfus) 1217.
Pharmazeutische Spezialitäten 354. 355.
Phasenregel, Anw. auf Legierungen und Gesteine (Le Chatelier) 392. — Gibbs'sche (Wind) 325.
Phenacetin, Nachweis im Antipyrin (Raikow und Schatarbanow) 999.
Phenäthylamincamphersulfonat (Pope und Harvey) 198.
Phenalgin (Eichengrün) 144.
Phenalgin (Merck) 685.
Phenanthren, Brechungsverm. (Chilesotti) 797.
Phenanthrenreihe, synthetische Verss. (Pschorr, Wolfes u. Buckow.) 469. — synthetische Verss. (Pschorr.) 471.
Phenanthroparoxazin (Vongerichten) 609.
Phenazon, Krystallform (Fock) 534.
Phendithiol (Bourgeois) 253.
Phenetidin-Arzneimittel (Springer) 620. — Nachw. im Harn (Edlefsen) 573.
Phenetol (Klages u. Liecke) 1127.
Phenetolchinolin (Königs) 477.
Phenetylallylharnstoff (Menne) 806.
Phenetylpropylenharnstoff (Menne) 806.
Phenol, Acidimetrie (Imbert u. Astruc) 370. — Halogensubstitutionsprodd. (Fels) 951. — Nitrosubstitutionsprodd. (Fels) 952.
Phenolacetale (Fosse) 813.
Phenoläther, Einw. von Bromcyan und $AlCl_3$ (Scholl u. Nörr) 1094.
Phenolbromide, kaliunlösliche (Auwers) 33. — Oxydationsprodd. (Auwers) 182; (Auwers u. Broicher) 186. — aus Xyleonl (Auwers) 34.
Phenolcarbonate, Einw. d. Hydrazine (Cazeneuve u. Moreau) 290. 465.
Phenole, Abbau durch Bromierung (Auwers u. Anselmino) 333. — Affinitätskonstante (Hantzsch) 108. — Bromaufnahme (Ditz) 116. — Einw. von Äthylidenchlorid (Fosse u. Ettlinger) 1219. — Oxydationsprodd. (Auwers) 182;

(Auwers u. Broicher) 186. — substituierte, kryoskop. Verh. in Naphtalin (Auwers, Bartsch, Dohrn u. Smith) 499.
Phenolhaloide, Beziehungen d. Konst. zu ihrem Verh. gg. Alkalien (Auwers und Anselmino) 333.
Phenolstearosulfosäure (Twitchell) 595.
Phenolverbb. neues Reagens (Candussio) 1038.
Phenopyron (Bloch u. Kostanecki) 671.
Phenosafranin (Hantzsch u. Osswald) 597.
Phenosal (Eichengrün) 143.
Phenose (Scholl u. Nörr) 849.
Phenoxozon (Hillyer) 723.
Phenoxybuttersäure (Bischoff) 1017.
Phenoxyisobuttersäure (Bischoff) 1017.
Phenoxyisovaleriansäure (Bischoff) 1017.
Phenoxylacetamid (A.-Ges. f. Anilinfabr.) 1177*.
Phenoxypropionss. (Bischoff) 1016.
Phentetroläthyläther (Kohner) 417.
Phentetrolderivate, synthetische Darst. (Kohner) 417.
Phentetromonomethyläther (Kohner) 417.
Phenylacetaldehyd, Darstellung (Erdmann) 887*.
Phenylacetimidoester (Wheeler u. Johnson) 719.
Phenylacetylmethylpyrazolon (Fichter, Enzenauer u. Ullenberg) 671.
Phenylacetylstickstoffbromid (Chattaway u. Orton) 288.
Phenylacitriazolcarbonsäureamid (Rupe u. Labhardt) 549.
Phenyläthylacitriazolcarbonsaureamid (Rupe u. Labhardt) 559.
Phenyläthylcyanamid (Stieglitz u. Mc Kee) 848.
Phenyläthylenharnstoff (Menne) 804.
Phenyläthylentetrathydropyroncarbonsäure (Coen) 725.
Phenyläthyloxytriazol (Rupe u. Labhardt) 550.
Phenyläthylmethylacitriazol (Rupe u. Labhardt) 550.
Phenyläthyltetrahydropyroncarbonsäure (Coen) 725.
Phenyläthylthioharnstoff (Menne) 805.
Phenylakridin (Vorländer u. Strauss) 130.
Phenylamidoessigsäure (Einhorn) 418. — Einw. v. Natrium u. Amylalkohol (Einhorn u. Pfeiffer) 420.
Phenylaminobenzthiazol (Kym) 299.
Phenylaminopyrithiazinen (Harries und Klamt) 1130.
Phenylaminschwarz (Reverdin) 1047.
Phenylanilinoessigester (Henze) 134.
Phenylanilinotriazol (Busch u. Bauer) 1075.
Phenylanthranilketon (Perrier) 977.
Phenylazimidobenzol (Werner u. Stiasny) 181.
Phenylaznitrosobenzol (Werner u. Stiasny) 181.
Phenylazodiphenylamidoxyd (Bamberger u. Stiegelmann) 331.
Phenylazokresoläthyläther (Fock) 534.
Phenylazomethylanilidoxyd (Bamberger u. Stiegelmann) 331.
Phenylbenzoylstickstoffbromid (Chattaway und Orton) 289.
Phenylbenzthiazolderivate, amidierte (Kym) 299.
Phenylbenzyläther, substituierte (Auwers, Traun u. Welde) 190.
Phenylbenzylcyanamid (Traube u. Wedelstädt) 1277.
Phenylbenzyloxytriazol (Rupe u. Labhardt) 550.
Phenylbenzyloxtriazolon (Rupe u. Labhardt) 550.
Phenylcarbazinsäureäthylester (Busch und Heinrichs) 673.
Phenylcarbazinsäureäthylestercarbonylchlorid (Busch u. Heinrichs) 673.
Phenylchinolin (Camps) 427; (Koenigs) 474.
Phenylchloracetat (Morel) 116. 117.
Phenylchlorsulfonsäureanhydrid (Bourgeois) 253.
Phenylcisdiphenyldihydroamidazol (Japp u. Moir) 135.
Phenylcumarin (Walther u. Wetzlich) 909. 911.
Phenylcyanamid (Traube u. Wedelstädt) 1277.
Phenylcyanaminoessigester (Traube und Wedelstädt) 1278.
Phenyldekahydroakridindion (Vorländer u. Strauss) 130.
Phenyldiaminobenzthiazol (Kym) 300.
Phenyldiazoamidochinolin (Knueppel) 261.
Phenyldiazopyrithiazinen (Harries u. Klamt) 1131.
Phenyldimethylindolinol (Brunner) 913.
Phenyldimethylindolinon (Brunner) 913.
Phenyldimethylmethyllonindolin (Brunner) 913.
Phenyldimethylpyrazolessigester (March) 1204.
Phenyldioxytriazol (Rupe u. Labhardt) 550.
Phenyldiphenylenäthen (Thiele) 976.
Phenyldithiobiazolonmethylsulfid (Lingenbrink) 1160.
Phenyldithiocarbazinsäuremethylestercarbonsäureäthylester (Lingenbrink) 1160.
Phenylendiamin (Diepolder) 293. — Azo- u. Diazoverbb. (Bülow) 463.
Phenylendiamindisulfosäure (Junghahn u. Neumann) 1278.
Phenylendiamine, naphtylierte (Merz und Strasser) 348.
Phenylessigsäure, Einw. von Aldehyden (Walther u. Wetzlich) 909.
Phenylformylstickstoffbromid (Chattaway u. Orton) 288.
Phenylfulven (Thiele) 808.
Phenylfurfurylamin (Marquis) 299.

ıenylfurylpyrazolon (Sandelin) 657.
enylglycincarbonsäure, Acetylierung Vor-
aender u. Weifsbrenner) 663. — Einw.
r. NH_3 und Anilin (Vorlaender u. Weifs-
brenner) 662. — Estersäuren (Vorlaender
u. v. Schilling) 662.
enylglycincarbonsäureester (Farbwerke)
272*.
enylglykokolanilid (Morel) 117.
ıenylglykokolphenylester (Morel) 117.
ıenylglykolat, Rkk. (Morel) 117.
ıenylglykolsäureäthylester (Morel) 117.
enylglykolsäurephenylester (Morel) 117.
ıenylharnsäure (E. Fischer) 806.
enylharnstoff (Hugershoff) 331; Chem.
Fabr. a. Aktien etc.) 1082*.
ıenylhydrazin, Einw. v. Rhodanessigsäure
(Harries u. Klamt) 1130.
ıenylhydrazinäthylenphenylpikrazid
(Hischmann) 465.
ıenylhydrazinderivate, unsymmetrische
(Rupe u. Labhardt) 550.
ıenylhydrazine, acylierte, Einw. auf Cl-
Derivv. der Chinone (MacPherson und
Fischer) 902.
ıenylhydrazinessigsäurephenylester
Morel) 117.
ıenylhydrazinoameisenäther (Rupe u. Lab-
hardt) 548.
enylhydrazinodicarbonsäureester (Busch
u. Heinrichs) 673.
enylhydrazinprobe im Harn (Meyer) 284.
ıenylhydrazone, Best. des Mol.-Gew.
(Auwers u. Mann) 1279.
enylhydroxylamin (E. Bamberger und
Brady) 542; (Bamberger u. Tschirner)
)71. — beschleunigende Wirkung der
Alkalien auf d. Oxydation (Bamberger
Brady) 416.
enylhydroxylaminlösungen, Oxydation
Bamberger) 415.
enylhydroxytriazol (Young u. Witham)
174. 818.
enyliminodiphenyldiessigsäure (Henze)
34.
enyliminophenyltetrazolon (Busch und
Bauer) 1075.
enylindoxyl, Darst. (Henze) 134.
enylisocyanat (Behrend u. Meyer) 760.
— Einw. auf Ketonsäuren (Klobb) 1289;
uf zweibasische Säuren (Bénech) 1017.
enylisothiocyanat, Einw. auf zweibasische
Säuren (Bénech) 1017.
enylisoxazolon (Ruhemann u. Stapleton)
47.
enylleukoamidotolunaphtakridin (Ull-
nann) 1080*.
enylmethylacitrazolcarbonsäureamid
Rupe u. Labhardt) 549.
enylmethylendioxyzimtsäurenitril (Wal-
her u. Wetzlich) 910.
enylmethylisopyrazol (Stolz) 547.
Phenylmethylisopyrazoldicarbonsäureester
(Stolz) 547.
Phenylmethyloxybiazolon (Rupe u. Labhardt) 549.
Phenylmethyloxytriazol (Rupe u. Labhardt)
549.
Phenylmethylpyrazol (Stolz) 548.
Phenylmethylpyrazolcarbonsäure (Stolz) 548.
Phenylmethylpyrazoldicarbonsäureester
(Stolz) 548.
Phenylmethylpyrazolon (Fichter, Enzenauer u. Uellenberg) 670.
Phenylmethylpyrazolonazobenzol (Fichter,
Enzenauer u. Uellenberg) 670.
Phenylmethylpyrazoloncarbonsäure (Fichter, Enzenauer u. Uellenberg) 671.
Phenylnaphtalincarbonsäure (Graebe) 816.
Phenylnaphtotriazin (Fichter u. Schiefs) 853.
Phenylnaphtylformazylbenzol (Fichter und
Schiefs) 853.
Phenylnitromethan (Van Raalte) 176.
Phenylnitrophenol (Hill) 1219.
Phenyloktohydroxanthendion (Vorländer u.
Strauss) 129.
Phenyloxyacetanilid (Morel) 117.
Phenyloxychinolin (Börner) 123.
Phenyloxydichlorpurin (E. Fischer) 807.
Phenyloxytriazolcarbonsäure (Rupe u. Labhardt) 549.
Phenyloxytriazole, Synthese (Rupe u. Labhardt) 548.
Phenylparaconsäuren, isomere (Fittig) 1290.
Phenylphenanthrophenofluorindin (Kehrmann u. Stoffel) 615.
Phenylpropiolhydroxamsäure (Ruhemann u.
Stapleton) 547.
Phenylpropylenharnstoff (Menne) 805.
Phenylpropylenpseudothioharnstoff (Dains)
1128.
Phenylpseudoharnsäure (E. Fischer) 806.
Phenylrosindulinchlorhydrat (Hantzsch u.
Osswald) 599.
Phenylsemicarbazid (Rupe und Labhardt)
550.
Phenylsenföl (Behrend und Meyer) 761;
(Dains) 1128. — als Reagens zur Entdeckung alkoh. Hydroxylgruppen (Orndorff und Richmond) 289. 290. — Verbrennungswärme (Berthelot) 658.
Phenylsulfonsäureäther (Georgesco) 543.
Phenyltetramethyloktohydroxanthendion
(Vorlaender u. Strauss) 130.
Phenylthiosemicarbazid (Busch u. Bauer)
1073.
Phenylthiouraminocrotonsäureester (Behrend u. Meyer) 761.
Phenyltolyljodoniumbromcamphersulfonat
(Kipping u. Peters) 761.
Phenyltolyljodoniumhydroxyd (Kipping u.
Peters) 761.
Phenyltransdiphenyldihydroimidazol (Japp
u. Moir) 135.
Phenyltriazin (Fichter u. Schiefs) 853.

Phenyluraminocrotonsäureester (Behrend u. Meyer) 760. 761.
Phenylurazin (Busch u. Heinrichs) 673.
Phenylurazinmethyläther (Busch u. Heinrichs) 674.
Phenylurazol (Rupe und Labhardt) 550; (Busch u. Heinrichs) 674.
Phenylurazolmethyläther (Busch u. Heinrichs) 674.
Phenylurethan (Börner) 122; (Schimmel & Co.) 907; (Chem. Fabr. a. Aktien) 1082*. — Bildung aus Phenol u. Knallquecksilber (Scholl u. Kacer) 405.
Phloroglucin, Darst. (Weidel und Pollak) 600.
Phloroglucinäther, Nitrosoderivate (Weidel u. Pollak) 600.
Phloroglucine, Carbonsäureester (Herzig u. Wenzel) 294. — homologe Kondensation mit Salicylaldehyd (Weidel u. Pollak 602.
Phoron, Einw. von Amidinen (Traube u. Schwarz) 28. — Synthese (Bouveault) 604.
Phosot (Eichengrün) 143.
Phosphan (Vidal) 743*.
Phosphatdünger aus den Laugen d. Leimfabrikation (Büchner) 935*. — neuer (Zecchini) 1235.
Phosphate, carbonathaltige (Ranson und Gauthière) 155*. — natürliche (Schreiber) 1234; Zus. (Hartley) 568.
Phosphatschlacke, Zerkleinern (Mellmann) 792*.
Phosphometer (Jolles) 486.
Phosphoniumalkylverbb. (Partheil u. van Haaren) 586.
Phosphor, Best. in organ. Verbb. (Marie) 62. 371. — niedere Oxyde (Michaelis u. Pitsch) 164. — organ., der Milchfäces (Müller) 916. — schwarzer (Fittica) 1197. — Umw. in Arsen (Fittica) 1197.
Phosphorbrei, Darst. (Goede) 1209.
Phosphordämpfe, Kondens. (Comp. electr. du Phosphore, Billandot & Co.) 576*.
Phosphoreszenz (Le Bon) 937; (Curie) 1192. — d. Strontiumsulfids, fördernde Einw. d. Mangans (Maurelo) 245.
Phosphoreszenzerscheinungen durch Strahlung d. Radiums (Becquerel) 161.
Phosphormetalle, Darst. (Meyer) 444*.
Phosphormolybdänsäurerk., Welmans'sche (Welmans) 1248.
Phosphorsäure, Best. der citronenlöslichen (Herzfeld) 625; des löslichen Anhydrids (Casali) 62; mit Mo-Lsgg. 488; bei Stoffwechselverss. (Neumann) 571. — Esterifizierung durch Glycerin (Imbert u. Belugon) 13. — durch Pflanzen aufnehmbare, Best. (Plot) 996. — verschiedene Formen im Boden (Emmerling) 988. — wasserlösliche, Rückgang (Elschner) 924; Verh. im Acker (Ullmann und Grimm) 830. — wirksame, Best. (Veitch) 371.
Phosphorsäureester (Cavalier) 102.
Phosphorsuboxyd (Michaelis u. Pitsch) 164.
Phosphortrisulfid, Darst. (Springer) 712.
Phosphorverbb., organische, im Säuglingsharn (Keller) 729.
Phosphorvergiftung (Lindemann) 306.
Phosphorwolframsäure, Reagens auf Kalium (Wörner) 517.
Phosphorzink, Darst. (Seyboth) 575*.
Phosphorzinn, Darst. (Seyboth) 575*.
Phosphotal (Eichengrün) 143.
Photochemische Prozesse, umkehrbare (Luther) 387. 894.
Photochemische Reproduktion (Spitzer) 698*.
Photographie, chemische Vorgänge (Abegg) 894. — in Farben (Hinchley) 634. — Nachbildung körperl. Gebilde (Selke) 1051*. — mit Röntgenstrahlen (Levy) 698*.
Photographische Platten, Sensitometrie (Eder) 799; (Precht) 895.
Photographische Prozesse, Theorie (Precht) 529; (Schaum) 530.
Photographische Vorgänge, umkehrbare (Liesegang) 1258.
Photographisches Bild, Abschwächen (Lumière Fr. u. Seyewitz) 1047. — latentes, Theorie (Englisch) 706.
Phrenosin, Rkk. (Thudichum) 262.
Phrenylin (Thudichum) 262.
Phtaleïnreihe, Farbstoffe (Cassella) 118*.
Phtaliminobuttersäureäthylester (Gabriel u. Colman) 1020.
Phtaliminopropionsäureäthylester (Gabriel u. Colman) 1019.
Phtalonaminsäure (Gabriel und Colman) 1021.
Phalonimid (Gabriel u. Colman) 1021.
Phtalonsäure (Gabriel u. Colman) 1021.
Phtalsäure (Dains) 1128.
Phtalsäureanhydrid (Schmidt) 666.
Phtalylglycinester (Gabriel u. Colman) 1019.
Phthisintabletten (Eichengrün) 144.
Phyllocyanin (Marchlewski) 481. 1133.
Phylloporphyrin (Marchlewski) 1133.
Phyllorubin (Marchlewski) 1133.
Phylloxanthin (Marchlewski) 481.
Phytosterin, Nachw. in Fetten (Kreis und Rudin) 67.
Picen Synthese (Hirn) 131.
Pichapparate (Rauch) 882*.
Pikolinsäure (Pinner) 1225.
Pikrinsäure (Pinner) 1225; (Junghahn u. Neumann) 1278. — Acidimetrie (Imbert u. Astruc) 370. — Farbe (Marckwald) 1131.
Pikrinsäureäthyläther (Kohner) 417.
Pikrinsäuremethyläther (Kohner) 417.
Pikrylacetat, Einw. v. Diazomethan (v. Pechmann) 761.

'ikrylaminoacetanilid (Wedekind) 594.
'ikrylaminoacetophenone (Wedekind) 594.
'ikrylaminobenzaldehyd (Wedekind) 594.
'ikrylaminobenzoësäuren (Wedekind) 593.
'ikrylaminochlorbenzole (Wedekind) 594.
'ikrylaminonitrobenzole (Wedekind) 593.
'ikrylaminophenol (Wedekind) 594.
'ikrylanilin (Bamberger u. Müller) 412.
'ikrylchlorid (Bamberger u. Müller) 412. — Verb. gg. aromtische Amine (Wedekind) 593.
'ikrylnaphtylamin (Bamberger u. Müller) 412.
'ilocarpidin (Jowett) 771. 1031.
'ilocarpin (Jowett) 771. 1030.
'ilzkrankheiten v. Anbaugewächsen, Bekämpfung (Prinz) 930*.
'ilzkulturen, Anlage (Le Bel) 1065.
'imelinsäure (Bredt u. Kershaw) 326. — acidimetr. Wert (Massol) 535. — Derivv. (Dieckmann) 714.
'inakonbildung (Michael) 249.
'inenchlorhydrat (Semmler) 856.
'inenhydrojodid (Aschan) 1101.
'inenol (Genvresse) 1021.
'inenon (Genvresse) 1022.
'inenonoxiem (Genvresse) 1022.
'inenonsemicarbazon (Genvresse) 1022.
'inenylacetat (Genvresse) 1022.
'iperazin 872.
'iperazol (Eichengrün) 145.
'iperidin, Einw. v. Jod (Schmidt) 137. — usninsaures (Widman) 425.
'iperidinchloraurate (Fenner u. Tafel) 136.
'iperidinchlorhydrat (Hantzsch und Osswald) 598.
'iperilosazon (Minunni u. Angelico) 338.
'iperonal (v. Kostanecki u. Schmidt) 552.
'iperonalcampher, Mol.-Vol. (Haller und Müller) 506.
'iperonylcampher (Haller u. Müller) 297.
'iperonylidencampher (Haller) 813.
'lagioklas, chem. Bestand (Tarassenko) 920.
'lagionit (Spencer) 569.
'lasminsäure (Ascoli) 43.
'lasmolyse (Vandevelde) 481.
'lasmon (Eichengrün) 145; (Poda und Prausnitz) 677. — Verss. (Virchow) 828.
'lasmonnahrung, Kot (Micko) 917.
'lastizität fester Körper (Spring) 687. 873.
'latanenblätter, Gehalt an Nährstoffen (Tucker u. Tollens) 821.
'latin, Gewinnung (Zürn) 932*. — Hydrolyse einiger Chlorverbb. (Kohlrausch) 1190. — spez. Wärme (Tilden) 1059.
'latintetrachlorid (Miolati) 400.
'lutoschwarz (Reverdin) 1047. — A u. 3 B (Reverdin) 1312.
'olarisationsapparat (Frič) 383*. 790*.
'olarisationsbeobachtungsröhre (Schmidt u. Haensch) 75*.
'oliersteine, Herst. (Stahl) 1003*.
Polklemme (Sächs. Akkumulatorenwerke) 527*.
Polonium (P. Curie u. Bémont) 3; (Meyer) 6; (Giesel) 84. — Existenz (v. Lengyle) 1191.
Polyaspartamide (Schiff u. Marzichi) 717.
Polyaspartsäuren (H. Schiff) 717. 847.
Polyazofarbstoffe (Kalle & Co.) 1215*. — neue, Darst. (Cassella & Co.) 320*. — schwarze, aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2, bezw. -α_3-monosulfosäure, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 381*.
Polyasparagine, substituierte (Schiff und Betti) 718.
Polyoxyanthrachinonsulfosäure (Farbwerke etc.) 881*.
Polymerisierung durch Aneinanderlagerung ungesättigter Kohlenstoffatome (Michael) 248.
Polypren (Weber) 860.
Polysaccharide, Hydrolyse (Sulč) 942. — zwei neue (Baker u. Pope) 847.
Pommeranzenöle, terpenfreie (Wendler u. Gregor) 813.
Poröse Körper aus plastischem Material (Ochs) 1145*.
Porzellan, Lüsterfarben (Zsigmondy) 1144*. — Versilbern od. Vergolden (The Improved Electric Glow Lamp Co.) 156*.
Präservalin 565.
Präservin (Mansfeld) 564.
Praseodym, Atomgew. (Meyer) 7. — Zerlegbarkeit (Muthmann u. Böhm) 398.
Praseodymchlorid (du Bois u. Liebknecht) 94.
Prehnit, Einw. v. AmCl (Clarke u. Steiger) 1302.
Prefsformen f. Glas (Wernicke) 637*.
Primärelement (Harrison) 387.
Propanal (Franke) 1202.
Propanolamine (Knorr) 1087*.
Propanolquecksilberjolid (Sand und Hofmann) 1266.
Propinen (Willstätter) 1164.
Propionaldazin (Franke) 426.
Propionaldehyd (Lewin) 104.
Propionanilid (v. Pechmann u. Ansel) 1277.
Propionitril, Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 538.
Propionsäure, Best. (Schütz) 519; in Essigsäure (Muspratt) 1039. — Elektrolyse (Petersen) 1057.
Propionylacetonitril (Henry) 1123.
Propionylamidoacetophenon (Camps) 426.
Propionyldiphenylamidin (v. Pechmann u. Ansel) 765.
Propionyldiphenylisothiocarbamid (Hugershoff) 332.
Propionylditolylisothiocarbamid (Hugershoff) 332.
Propionylflavanilin (Camps) 426.
Propolisin 1210.

Propylaldehyd, Verbrennungswärme (Berthelot u. Delépine) 1059.
Propylalkohol, reiner (Loomis) 898.
Propylanisol (Orndorff u. Morton) 904.
Propylbenzol (Brechungsvermögen (Perkin) 797.
Propylbrenzkatechin (Delange) 812.
Propylcyanbernsteinsäureäthylester (Bone u. Sprankling) 1205.
Propylen (Mamlock u. Wolffenstein) 455. — Darst. (Sand u. Hofmann) 1266. — Einw. auf Merkurisalze (Sand u. Hofmann) 1266.
Propylenharnstoffe (Menne) 805.
Propylglykol, biochem. Oxydation (Kling) 280.
Propylisobutylamin (Marckwald) 283.
Propylisopropylbernsteinsäure (Bone u. Sprankling) 846. 1205.
Propylisopropylcyanbernsteinsäureäthylester (Bone u. Sprankling) 1205.
Propyljodid, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot) 1192.
Propylmalonsäure, acidimetr. Wert (Massol) 535.
Propyloxycyancrotonsäureester (Haller) 1269.
Propylphenylsulfocarbamat (Orndorff u. Richmond) 290.
Propylpseudonitrol (Schmidt) 959.
Protalbumose, Verteilung des N (Hausmann) 726.
Protamine, physiol. Wrkg. (Thompson) 306.
Proteïde, ultraviolettes Absorptionsspektrum (Blyth) 205.
Proteïnstoffe, Darst. leicht löslicher Silberverbb. (Farbenfabriken) 528*.
Proteïnsubstanzen, Alkohol bei d. Fäulnis (Vitali) 141. — Coniferensamen (Schulze u. Winterstein) 44.
Proterobase (Brögger) 220.
Protocatechualdehyd, Darst. (Geigy u. Co.) 528*.
Protokatechusäure, Acidimetrie (Imbert u. Astruc) 370. — therm. Unters. (Massol) 1289.
Protophyscion (Liebermann) 869.
Prozeßbutter, Nachw. (Hess u. Doolittle) 928.
Pseudoammoniumbasen (Hantzsch u. Kalb) 112.
Pseudoammoniumcyanide (Hantzsch und Osswald) 595.
Pseudochalcedonit (Lacroix) 623.
Pseudocotarnincyanid (Hantzsch u. Kalb) 114.
Pseudocumenol (Bischoff u. Syrotschkin) 1285. — Tribromderivv. (Auwers, Traun u. Welde) 187.
Pseudocumenolbromid, Konst. (Auwers) 183.
Pseudocumenoltribromid, Konst. (Auwers) 183. — Oxydationsprod. (Auwers u. Ebner) 184.
Pseudocumenoxypropionsäure (Bischoff u. Syrotschkin) 1285.
Pseudocumolazoanisol (Farmer u. Hantzsch) 110.
Pseudocumolnatrium u. Bromfettsäureester (Bischoff) 1284.
Pseudodiazoniumverbindungen (Hantzsch) 114.
Pseudoharnstoff (Menne) 804.
Pseudojonon (Haarmann u. Reimer) 544; (Tiemann u. Kerschbaum) 1023.
Pseudolauronolsäure (Lees u. Perkin jun.) 545.
Pseudomucin (Zängerle) 1035.
Pseudophenylessigsäure (Braren u. Buchner) 811.
Pseudopropylcyklohexancarbonsäure, krystallographische Unters. (Wernadsky) 900.
Pseudopropylnaphtensäure, krystallographische Unters. (Wernadsky) 900.
Pseudosäuren, Charakteristik (Hantzsch) 107.
Pseudothebaol (Pschorr) 471.
Pseudothebaolcarbonsäure (Pschorr) 472.
Pulegon (Harries u. Roeder) 196.
Pulegonhydroxylamin (Harries u. Roeder) 197.
Pulegonvergiftung (Lindemann) 306.
Pulmonadol (Eichengrün) 144.
Purinderivv., quant. Rk. (Jolles) 1246.
Puro (Eichengrün) 145.
Purpurin als Reagens für Kalksalze (Grandis u. Mainini) 1308.
Putzsteine, Herst. (Stahl) 1003*.
Puzzolane (Giorgis u. Alvisi) 1044.
Pyknometer, neues (Göckel) 241.
Pyramidon, Rkk. (Hoffmann) 519.
Pyrazidintetracarbonsaures Kalium, Krystallform (Fock) 534.
Pyrazoldicarbonsäure (v. Pechmann) 762; (Gray) 1204.
Pyrazolindimethylenpikrylacetat (v. Pechmann) 762.
Pyrazolonum compositum (Eichengrün) 144
Pyridin, Chlorderivv. (Sell u. Dootson) 552. 818. — Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 583. — Tellurate (Lenher) 945.
Pyridinbetain (Ortoleva) 1013.
Pyridine, Chlorderivv. (Sell u. Dootson) 135. 350.
Pyridincarbonsäuren (Pinner) 1225.
Pyridindicarbonsäure (Pinner) 1225.
Pyridinthorchlorid (Rosenheim u. Schilling) 947.
Pyridoylessigester (Pinner) 1226.
Pyrit von Montana (Zimányi) 569.
Pyrithiasinen (Harries u. Klamt) 1130.
Pyro-, siehe: Brenz.
Pyroborsäure (Zulkowski) 1041.
Pyrocamphensäure, Bromderivv. (Gardner) 665.
Pyrocinchonsäure (Molinari) 1295.

’yrocinchonsäureanhydrid (Bredt u. Kershaw) 327; (Molinari) 1295.
’yrogallol als Reagens für Ca-Salze (Grandis u. Mainini) 1308.
’yrogallolaldehyd (Farbenfabriken) 742*.
’yrogallolammonium (Hantzsch) 108.
’yrojapakonin (Dunstan und Read) 140. 351.
’yrojapakonitin (Dunstan und Read) 140. 351.
’yrophyllit (Weibull) 780.
’yrosal (Eichengrün) 143.
’yrrolaldehyd (Bamberger u. Djierdjian) 669.
’yrrolcarbonsäure (Bamberger u. Djerdjian) 670.
’yrrole, Einw. von Chloroform u. Bromoform (Bocchi) 817.
’yrrolidin (Schulze u. Winterstein) 21.
’yrrolidincarbonsäure (Willstätter) 1157.
’yrrolidindicarbonsäurediamid (Willstätter) 1157.

;uarz (Colomba) 310. — Apparat aus geschmolzenem (Gautier) 1121.
uarzthermometer (Dufour) 892.
uassia, Unterscheidung v. Hopfen (Chapman) 693.
uecksilber, Best. (Faktor) 1246; im Harn (Schuhmacher u. Jung) 516; (Jolles) 924. — zur Chemie (Ley) 1094. — klinische Methode zur Best. im Harn (Eschbaum) 628. — Siehe: Merkuro-, Merkuri-. — Nachweis im Harn (Hoehnel) 627. — pyroborsaures (Faktor) 1246. — Reduktion durch H_2O_2 (Archetti) 1211.
ıecksilberantimonid (Partheil u. Mannheim) 1091.
ıecksilberbromjodid, Mischkrystalle (Reinders) 896.
ıecksilberdiäthyl (Berthelot) 167.
ıecksilberdimethyl (Berthelot) 167.
ıecksilberdiphenyl (Berthelot) 167.
ıecksilberjodid, allotropische Veränderung (Kastle u. Clark) 278.
ıecksilberjodoform (Hofmann) 1268.
ıecksilberketonsäuren (Ley) 1094.
ıecksilbermethyl, Einw. v. Stickstoffperoxyd (Bamberger u. Müller) 326.
.ecksilberphosphid (Partheil und van Haaren) 586.
ecksilberrhodanid (Rosenheim u. Cohn) 1125.
ecksilbersalbe, Bereitung (Archetti) 1211.
ecksilbersalze, Verb. mit Jodantipyrin Bougault) 725.
ecksilberstickstoffverbindungen (Hofmann u. Marburg) 652.
ellgase von Mont-Dore (Parmentier u. Hurion) 1239.
ercetin (Perkin) 669.
erstofsherd (Bartlett) 934*.

Racemismus (Bradbury) 1060.
Racemische Fll., Charakterisierung (Kipping u. Pope) 204. — Unterscheidung v. nicht racemischen (Pope u. Peachey) 204.
Racemische Körper, Spaltung durch Pilze (Ulpiani u. Condelli) 1230.
Racemische Verbb. (Cooper) 904. — Erkennen (Bruni) 708. — Spaltung (Marckwald u. Mac Kenzie) 466; in d. aktiven Komponenten (Fischer) 294.
Racemkörper (Schlofsberg) 1069.
Rachitol (Merck) 685.
Radioaktive Substanz (Demarçay) 4. — eine v. Thoriumverbb. ausgesandte (Rutherford) 388.
Radioaktivität, Einw. v. Thoriumverbb. (Rutherford) 706.
Radium (Curie u. Frau u. Bémont) 3. — Atomgew. (Curie) 4; (Meyer) 7. — Dispersion der Strahlung im magnet. Felde (Becquerel) 577. — Durchdringung der Strahlen durch andere Körper (Becquerel) 1058. — Existenz (v. Lengyel) 1191. — Spektrum (Demarçay) 4. — Strahlung (Becquerel) 161. 498; (Villard) 1258.
Radiumsalze, Aufbewahren (Curie u. Frau) 85.
Radiumstrahlen, Ablenkung im elektr. Felde (Becquerel) 944. — Durchlässigkeit des Al (Becquerel) 1257. — Reflexion und Refraktion (Villard) 1058.
Rafaelit (Smith) 484. 568.
Ragosindestillation (Stransky u. Gurwitsch) 1048.
Ramin, Rösten (Lambling) 1004*.
Ranzidität der Fette (Nagel) 713.
Raphiden, toxikolog. Stellung (Lewin) 1300.
Rauchquarz, färbende Substanz (Königsberger) 367.
Reagens der vielfachen Bindungen (Angeli) 723.
Reagenzien, chem., einheitliche Nomenklatur (v. Grüber) 369.
Reaktion, Claisen’sche (Lapworth) 1274.
Reaktion, Fittig’sche (Pellegrin) 175. — Florence’sche (Struve) 517. — Friedel u. Crafts (Boeseken) 756; (Perrier) 950. — Halphen’sche, Verwertung zur Best. v. Baumwollsamenöl (Strzyzowski) 373. — Hinsberg’sche (Marckwald) 851. — Tafel’sche (v. Pechmann u. Ansel) 1276.
Reaktionen, begrenzte, in homogenen Systemen (Ponsot) 941. — in einer Lösung (Ponsot) 899. — mikrochem. (Huysse) 317. — mit Nebenwrkgg., Kinetik (Wegscheider) 389. — in W u. Aceton (Rohland) 1060.
Reaktionsgeschwindigkeit (de Hemptinne) 243. — in heterogenen Systemen (Goldschmidt u. Messerschmidt) 322. — Veränderung in isomeren aromatischen Verbindungsreihen (Menschutkin) 1071.

Reaktionsspannung, Best. (Müller) 1258.
Reaktionstürme, Temperierung (Plath & Hiller) 525*.
Rechtspropylglykol (Kling) 280.
Recidin (Evans) 612.
Reduktionsvorgänge (Michael) 249.
Refraktion, siehe: Brechung.
Refraktionsvermögen v. Mischungen (Perkin)278. 797.
Reisbier, Darst. (Haury) 55.
Rektifikationsapp. (Pampe) 882*.
Resacetophononmonoäthylester (Harpe u. v. Kostanecki) 551.
Resaldol (Farbenfabr.; Herrman; Eichengrün) 1209.
Reservestoffe, Verdauung bei d. Keimung u. Assimilation (Mazé) 727.
Resorbin 871.
Resorbinquecksilber 871.
Resorcin, Kondensation mit Anthrachinon (Deichler) 1212*.
Resorcinmethyläther (Merz u. Strasser) 760.
Resorcinpaste (Schneider u. Becker) 356.
Resorcylaldehyd (Farbenfabriken) 742*. — Darst. (Geigy u. Co.) 523*.
Retan, Brechungsverm. (Chilesotti) 797.
Retortenofen (Osann) 838*.
Rhabarber, wirksame Bestandteile (Tschirch) 214; (Hesse) 356.
Rhabarberon (Liebermann) 869.
Rhabarberstoffe (Liebermann) 869.
Rhamninase (Tanret) 251.
Rhamninit (Tanret) 251.
Rhamninose (Tanret) 251. — Kryoskopie (Ponsot) 749.
Rhamninoseoktoacetat (Tanret) 251.
Rhamninotrionsäure (Tanret) 251. 749.
Rhamnose (Bey) 804.
Rhamnosephenylosazon (Neuberg) 106.
Rheïn (Liebermann) 869.
Rhodaminfarbstoff (Farbwerke) 1181*.
Rhodanatokobaltiake (v. Zawidzki) 399; (Miolati) 948.
Rhodanessigsäure (Harries u. Klamt) 1130.
Rhodanessigsäuren (Frerichs u. Beckurts) 589.
Rhodanide (Rosenheim u. Cohn) 1124.
Rhodanverbb. (Walden) 1218.
Rhodeose (Votoček) 808.
Rhodicyanide (Leidié) 401.
Rhodiumsesquichlorid, wasserfreies (Leidié) 279.
Ricinin (Evans) 612.
Riechstoffe (Erdmann) 674. 824; (Hesse) 728. 824; Walbaum) 1134.
Rieselkühler (Schmehlick) 383*.
Rind, Fütterungsverss. (Kellner u. Köhler) 992.
Ringbrennofen (Bock) 936*.
Ringofengase, Schädlichkeit f. d. Vegetation (Cramer) 982.
Roborat (Eichengrün) 145.
Röhrenofen (Gautier) 793.
Röhrentrockner (Deißler) 1118*.
Rösten von Erzen (The Godfrey Calciner Lim.) 575*.
Rösten v. Kaffee Roselius) 1118*.
Rösttrommel (Gothot) 526*; (Koch) 1118*.
Röstverf. (Hecking) 575*.
Röstvorrichtung (Barth) 930*.
Roggen, chem. Veränderung beim Schimmeln (Dietrich) 683. — Veränderung beim Schimmeln (Scherpe) 986.
Rohätzalkalilaugen, Reinigung durch Diffusion (Griesheim) 1143*.
Roheisen, Best. d. graphitischen Kohlenstoffs, (Ford u. Bregowsky) 371; d. S (Riemer) 61. — Frischen (Sattmann) 528*.
Rohzucker, Best. der Inversionsfähigkeit (Jesser) 106.
Rohrzucker, Best. in der kondens. Milch (Grünhut u. Rüber) 519. — Nachw. in Margarine (Mecke) 435; von Milchzucker (Landin) 835.
Rosanilin (Hantzsch) 908.
Rosanilinchlorhydratleukosulfonsäure (Hantzsch u. Osswald) 595. 596.
Rosenöl, Löslichkeit in fl. Luft (Erdmann) 906.
Rosindonchlorid (Hantzsch und Osswald) 597.
Rosindulin, Einw. von Tetramethyldiaminobenzhydrol (Möhlau u. Schaposchnikoff) 1166.
Rosindulinchlorhydrat (Hantzsch u. Oswald) 596.
Rotationsvermögen aromatischer KW-stoffe (Perkin) 797.
Rubidium, mikrochem. Nachw. (Huysse) 515. — Persulfat (Marshall) 582. — Volumänderung beim Schmelzen (Eckardt) 1091.
Rübenschnitzelmaschinen, Regelung d. Materialzufuhr (Volquartz) 236*.
Rührapparat (Kaufmann) 525*.
Rührvorrichtung (Braunschweigische Maschinenbauanstalt) 526.*
Rum, Fälschung (Mansfeld) 563.

Sabinol (Fromm u. Lischke) 1221.
Saccharimeter, Kontrolle (Nasini) 793.
Saccharin, Nachw. in Nahrungsmitteln (Truchon) 691; (de Brévans) 1105.
Sadebaumöl (Schimmel & Co.) 907; (Fromm) 1220.
Säugetiere, Zus. und Nährwert (Balland) 732.
Säuglinge, Schwefelausscheidung (Freund) 806.
Säure $C_8H_{10}O_4$ (Gilbody, Perkin jun. und Yates) 1292.
Säure $C_8H_{12}O_4$ (Stobbe) 104.
Säure $C_9H_{14}O_3$ (Lees u. Perkin jun.) 54[illegible]
Säure $C_9H_{14}O_2$ (Blanc) 199.

ure $C_9H_{14}O_4$ (Blanc) 906.
ure $C_9H_{16}O_2$ (Blanc) 199.
ure $C_9H_{16}O_2$ (Leed u. Perkin jun.) 546.
ure $C_{10}H_8O_3(OCH_3)CO_2H$ (Gilbody, Per-
in jun. u. Yates) 1293.
ure $C_{10}H_{10}O_6$ (Gilbody, Perkin jun. u.
ates) 1292.
ure $C_{10}H_{16}O_3$ (Lapworth) 199.
ure $C_{11}H_{12}O_7$ (Perkin jun. und Yates)
294.
ure $C_{13}H_{14}O_8$ (Gilbody, Perkin jun. u.
ates) 1293.
ure $C_{14}H_{18}O_4$ (Stobbe) 104.
ure $C_{17}H_{16}O_4(CO_2H)_2$ (Gilbody, Perkin
un. u. Yates) 1293.
ure $C_{17}H_{16}O_5(CO_2CH_3)_2$ (Gilbody, Perkin
un. u. Yates) 1293.
ure $C_{18}H_{18}O_5(CO_2H)_2$ (Perkin jun. und
ates) 1294.
ure $C_{18}H_{34}O_5$ (Le Sueur) 1068.
ure $C_{19}H_{18}O_9$ (Gilbody, Perkin jun. und
ates) 1293.
ure $C_{20}H_{36}O_5$ (Fromm u. Lischke) 1224.
ure $C_{22}H_{19}BrO_4$ (Coen) 726.
ureamid $C_8H_{13}CONH_2$ (Blanc) 199.
ureamide, Bau (Menschutkin) 1070. —
Konst. (Auwers u. Dohrn) 87.
ureanhydride, organ., Löslichkeit in W.
Van de Stadt) 323.
ureanilide, Einw. v. Formanilid (Gold-
chmidt) 543.
urebeständiger Uberzug, Darst. (Engels)
7*.
urefarbstoffe, Darst. (Prud'homme) 493*.
uren, Änderung d. Stärke durch Salz-
usatz (Arrhenius) 275. — analyt. Tren-
ung u. Erkennung (Abegg und Herz)
23. — d. Fettreihe, welche die Isopro-
ylgruppe enthalten, Einw. v. Salpeter-
äure (Bredt u. Kershaw) 326. — jodo-
ietrische Best. (Fessel) 514. — kom-
lexe anorganische (Kehrmann) 99. —
rgan., Elektrolyse (Petersen) 1057; Oxy-
ation bei Ggw. v. Eisensalzen (Fenton
. Jones) 167. 326; Trennung u. Nachw.
Schoorl) 786. 1039. — Schnelligkeit d.
ngriffs in organ. Lösungsmitteln (Gei-
er) 1061. — schwache, Charakteristik
Hantzsch) 107. — substituierte zwei-
asische (Vandervelde) 404. — d. Zucker-
ruppe, Formaldehyd- oder Methylen-
erivv. (Clowes u. Tollens) 455; Methy-
enderivv. (Tollens, Weber u. Clowes)
26.
urephosphin JO (Reverdin) 1312.
ureschwarz 5 B u. 8 B (Reverdin) 1311.
floröl (Le Sueur) 857.
ranin, Bildungsrkk. (Hardin) 1226. —
Diazotierung (Jaubert) 772.
raninazofarbstoffe, wasserlösliche ba-
ische, Darst. (Farbwerke) 379*.
raninfarbstoffe, orthochinoide Struktur
Green) 140.

Safrol (Delange) 812.
Saké, Darst. (Haury) 55.
Salicin (Voswinkel) 771.
Salicylaldehyd (Delépine und Rivals) 123. — Oxydation des Phenylhydrazons (Minunni u. Carta-Satta) 338.
Salicylamid (Van Dam) 256.
Salicylhydramid (Delépine u. Rivals) 123. — Metallderivv. (Delépine) 123.
Salicyloxybuttersäure (Bischoff) 1287.
Salicyloxyisobuttersäure (Bischoff) 1287.
Salicyloxyisovaleriansäure (Bischoff) 1288.
Salicyloxypropionsäure (Bischoff) 1287.
Salicyloxyvaleriansäure (Bischoff) 1288.
Salicylsäure, Methoden der quantitativen Best. (Messinger) 925.
Salicylsäureacetamidester (A.-G. f. Anilinfabr.) 1178*.
Salicylsäurediazosulfosäure (Auden) 205.
Salicylsäuremethylester (Schimmel u. Co.) 907.
Salicylsulfosäure als Eiweifsreagens (Mankiewicz) 680.
Saligeninmethyläther (Pschorr, Wolfes u. Buckow) 469.
Salinen von Salsomaggiore (Nasini und Anderlini) 1239.
Salinigrin (Jowett) 1102.
Saliphen (Springer) 620.
Salmiakgeist, Fabrikation (Pfeiffer) 631.
Salpetersäure, Best. (Van Deventer) 265. — hochprozentige, Darst. (Rhenania) 576*. 635*. — Kondensationsapp. (Skoglund) 79*. — Nachw. in W. und Milch (Utz) 875. — sehr verdünnte, Wirkung (Van Bijlert) 276.
Salpetersäurestickstoff, Best. nach Schlösing (Davidson) 786.
Salpetersaure Gase, Wiedergewinnung bei der Schwefelsäurefabrikation (Izidore u. Biscons) 635*.
Salpeterstickstoff, Einflufs auf die Entw. d. Mais (Mazé) 687.
Salpetrige Säure, Affinitätskonstante (Schümann) 709. — Best. (Romijn) 689; minimaler Mengen (Erdmann) 487. — Diazotierungsprozefs (Schumann) 709. — Nachweis in W. (Mennicke) 733.
Salsomaggiore, brennbare Gase (Nasini u. Salvadori) 1078. — Salinen (Nasini und Anderlini) 1239.
Salz, ununterbrochene Erzeugung (Emilio) 836*.
Salzablagerungen, ozeanische, Bildungsverhältnisse (Van't Hoff u. Chiaraviglio) 59; (Van't Hoff u. Kassatkin; Wilson) 368.
Salzdämpfe, elektr. Leitfähigkeit (Smithells, Dawson u. Wilson) 641.
Salze der Eisengruppe, molekulare Susceptibilität (Liebknecht und Wills) 583. — gleichionige, Löslichkeit (Touren) 1060. — isomere, partiell racemische mit 5-wertigem N (Kipping) 767.

Salzlagg., Hydrolyse (Bruner) 532.
Salzpaare, reziproke, Gleichgewichtserscheinungen (Meyerhoffer u. Saunders) 325.
Salzsäure, freie, B. im Magen (Schuyten) 825. — gebundene im Magen, Best. (Cohnheim u. Krieger) 996.
Salzseen des Kaspibassins (Anikin) 784.
Samarium (Muthmann und Böhm) 398; (Demarçay) 1199.
Samariumchlorid (du Bois u. Liebknecht) 94.
Samariumsulfat, Krystallform (Fock) 580.
Samenkorn, Entwickelung d. Mineralsubstanz während d. Keimens (André) 805.
Samenrösttrommel (Schöndorff) 1117*.
Sammler, elektrischer, wirksame Massen (Heinemann) 932*. — Siehe: Elektrischer Sammler.
Sammlerelektrode (Leffer) 77*; (Henneton) 526*; (Pallavicini) 527*; (Graebe) 932*; (Heimel) 933*; (v. d. Poppenburg's etc.) 1151*.
Sammlerelektroden (v. d. Poppenburg's Elemente etc.) 932*; (Andreas) 1151*. — aus Eisen (Pollak) 932*. — trogförmige, gerippte (Tribelhorn) 79*.
Sammlerplatten, Darst. (Goller) 78*; (Hauscom u. Hough) 445*.
Samuelsonkuchen (Van den Berghe) 565.
Sandelholzöl, ostindisches (Schimmel & Co.) 907. — westindisches (Deussen; v. Soden) 858. — Zus. (Guerbet) 604. 859.
Sandstein, künstl. (Olschewsky) 1145*.
Sanguinoform (Eichengrün) 144.
Sanguinotabletten (Eichengrün) 144.
Sanolith (Eichengrün) 143.
Santalal (Guerbet) 605; (Schimmel u. Co.) 907.
Santalalsemicarbazon (Guerbet) 605.
Santalen (Guerbet) 859.
Santalol (Guerbet) 604.
Santalsäure (Guerbet) 605.
Santonin, Best. (Katz) 877. — quantitativer Nachw. in d. Blütenköpfchen v. Artemisia maritima (Thäter) 233.
Sapodermin (Sack) 1208.
Saturationspfannen, Kohlensäureverteilungsapp. (Schneider u. Helmecke) 160*.
Sauerstoff, Aktivierung (Manchot) 132; (Engler) 1153. 1154; (Bamberger) 1281. — Atomgewicht (Morley) 751. — Effusionsgeschwindigkeit (Donnan) 1196.
Schabenvertilgungsmittel (Schroeder und Lippert) 1119*.
Schachtofen zum Verbrennen von Müll (Wegener) 791*.
Schafleder, Gerben (Kornmacher und Brumm) 689*.
Scharfbrandkanalofen (Ulbrich) 446*.
Scheideapparate, Magnetanordnung (Metallurg. Gesellsch.) 527*.
Scheidetrichter (Günther) 386.
Scheidung, magnetische (Metallurg. Ges.) 1142*. — von Substanzen v. verschied. spez. Gew. (Wielgolaski) 1117*.
Schichtgesteine, rote Farbe (Katzer) 219.
Schiefspulver (Leuschel) 495*.
Schiefswolle, Schwammvorrichtung (Selwig u. Lange) 1052*.
Schilddrüse (Oswald) 825. — als entgiftendes Organ (Blum) 209. — Jodgehalt (Charrin u. Bourcet) 1036.
Schimmeln, chemische Veränderung von Roggen u. Weizen (Dietrich) 683.
Schimmelpilze, Einw. auf Arsen (Abel u. Buttenberg) 428. — industrielle Anw. (Haury) 55.
Schizolith (Winther) 1307.
Schlachttiere, Konserv. (Emmerich) 1007*.
Schlamm der Grotten von Santa Cesaria (Biginelli) 873.
Schleimsäure (Thudichum) 262; (Hilger u. Dreyfus) 1217.
Schleuderablaufsirup, Reinigung (Stenzel) 237*.
Schleudermaschine (Güttner) 930*.
Schleudermaschinen (Freitag) 930*.
Schleuderseparator (Kleriti u. Bilharz) 525*.
Schmalz, Entfärbung (Reye) 881*.
Schmelzen durch Widerstandserhitzung (Electric Reduction Co.) 932*.
Schmelzpunkt, Methode zur Best. (Kuhara u. Chikashigé) 241. 889.
Schmelzpunktsregelmäfsigkeiten (Salzer) 749.
Schmieröle, Best. des Flamm- und Zündpunktes (Kissling) 491.
Schmutzwässer, vorgeklärte, Desinfektion (Wagnitz) 76*.
Schnellessigfabrikation (Mayer Sohn) 49..*
Schnellgerbapparat (Patentverwertungsgesellschaft) 493*.
Schnellphotographie (Goldschmidt) 698*.
Schnitzelpresse (Bromberger etc.) 1150*.
Schnitzelpressen (Mackensen) 882*.
Schokolade, Fälschung (Mansfeld) 564.
Schriftzüge, Erzeugung auf sensitivem Papier (Kornacher u. Brumm) 382*.
Schwefel (Colomba) 310. — Best. im Asphalt (Langmuir) 785; in Eisen, Eisenkies etc. (Thiel) 61; in Erzen (Truchot) 62; in organ. Substanzen (Henriques) 61. — im Roh- und Flufseisen (Riemer) 61. — Dampfdichte (Bleier und Kohn) 3.. (Schall) 650. — Molekulargew. (Aronstein u. Meihuizen) 392. — vierwertiger Derivv. (Pope und Peachey) 537; (Vanzetti) 800.
Schwefeldioxyd, siehe: Schweflige S. — Verb. mit O (Russell u. Smith) 649.
Schwefelhaltige organische Substanzen, Prüfung auf Stickstoff (Täuber) 66.
Schwefelkies (Colomba) 310.
Schwefelkohlenstoff, Absorption v. H oder Argon (Berthelot) 497. — Verb. mit H u. N (Berthelot) 497.

wefelsäure, Best. in Ggw. von Eisen Wyrouboff; Küster u. Thiel) 434; (Ribards) 1243. — Bildungsprozeſs (Loew) 040; Theorie (Meyer) 1172. — Konzen-:ation (Krell) 1120*. — molekulare M. Linebarger) 580. — selenhaltige (Schlagenhaufen u. Pagel) 944.
wefelsäureanhydrid, Darst. (Lunge) 437; Farbwerke) 445*; (Verein chem. Fabrien) 933*. 1120*.
wefelsäurefabrikation (Izidore u. Bisons) 575*.
wefelsäuremethylal (Delépine) 101. 249.
wefelselenantimonite (Pouget) 90.
wefelsuperfluorid, SF_6 (Moissan u. Leeau) 1009. 1010.
wefelverbindungen, gasförmige, Best. Russell) 689. 1037. — kritische Tempeaturen (Ferretto) 1062.
wefelwasserstoff, Bildung in d. Stadträben (Beijerinck) 1034. — Darstellung Winkler) 1089.
weflige Säure, Best. im Wein (Rocques) 28. — Siehe: Schwefeldioxyd.
wefligsäureester d. aromat. Reihe (Georesco) 543.
lecit, Einw. v. AmCl (Clarke & Steiger) 302.
acinsäure, acidimetr. Wert (Massol) 535.
acinsäuredianilid (Bénech) 1017.
de, Beschwerung (Chem. Fabrik auf Aktien) 840*. — künstliche (Hassack; Miller) 1312.
fe, Kühlapp. (Rivoir) 158*.
fen, Analyse d. Fettsubstanzen (Smetam u. Dodd) 878. — Schicksale im Tierörper (Munk) 676.
fenlösungen, Natur (Donnan) 243.
undärbatterien (Schneevogel) 526*. — Neuerung (Philippart) 78*.
enate der Reihe $R_2M(SeO_4)_2.6H_2O$ (Tuton) 1009.
enantimonite (Pouget) 90.
endioxyd, Reduktion durch $Na_2Se_2O_3$ Norris u. Fay) 710.
enige Säure, Verwendung in der Bakeriologie (Scheurlen) 560.
enioantimonite, alkal. (Pouget) 1198.
enopentathionsäure (Norris u. Fay) 710.
nicarbazone, Hydrolyse (Young u. Witam) 849. — Zers. (Kipping) 762.
nicarbazylcamphoformencarbonsäureester (Tingle) 906.
ninase (Bourquelot u. Hérissey) 1133. — ndividualität (Bourquelot u. Hérissey) 27.
nseyit (Spencer) 569.
ifgelée (Krug u. Wehmer) 1149*.
ıföl, Verbrennungswärme (Berthelot) 658.
ıfölessigsäuren (Frerichs und Beckurts) 89.
isibilisierung v. Papier (Schüpphaus) 634.
ısitometrie (Eder) 799; (Precht) 895.
Sepia-Schulpe, Vork. v. Cellulose (Schulz) 729.
Septicidin 355.
Seraphtin (Eichengrün) 144.
Séro Arsenik (Eichengrün) 144.
Séro-Guajakol (Eichengrün) 144.
Serpentin, Pseudomorphose nach Olivin (v. Jeremejew) 922.
Serratos (Mansfeld) 564.
Serum gegen Schweinerotlauf (Eichengrün) 145.
Serumglobulin (Marcus) 46.
Sesamöl, Nachw. in Margarine u. Butter (Bremer) 374; (Soltsien) 375.
Sesamöl, Rk. (Amthor) 1105.
Siceo (Schneider) 619.
Sidonal (Blumenthal) 826. 871.
Sikkativ (Düngerfabr. Kaiserslautern) 494*.
Silber, Einw. von Chlor (v. Cordier) 949. — Einschluſs v. H (Baxter) 99. — Einw. auf Kalomel (Colson) 99; trockener Salzsäure (Jouniaux) 99. — elektrochem. Äquivalent (Richards, Collins u. Heimrod) 642. — Potential (Küster u. Thiel) 497. — Unters. (Rose) 490. 835.
Silberammoniumfluorid (Grützner) 583.
Silberfluorid, elektrochem. Verh. (Abegg u. Immerwahr) 532.
Silberjodid, Veränderungen im Licht (Scholl) 439.
Silberkeimtheorie (Abegg) 439.
Silberlaktat (Berthelot u. Delépine) 168.
Silbernatriumnitrat, Mischkrystalle (Hissink) 897.
Silbernitrat, ammoniakalisches (Berthelot u. Delépine) 278.
Silberoxyd mit Alkylhaloiden, alkylierendes Agens (Lander) 454.
Silbersalze, Einw. von Natriumthiosulfat (Faktor) 999. — Unterscheidung durch Na-Hyposulfit (Girard) 691.
Silbersubbromür (Luther) 440.
Silbersubchlorür (Luther) 440.
Silicium, Best. in Ferrochrom (Tate) 64. — Darst. (Hempel und Haasy) 501; (Scheid) 1120*.
Siliciumchlorid, Darst. (Hempel u. Haasy) 501.
Siliciumsulfid, Darst. (Hempel u. Haasy) 501.
Silikate, schwefelhaltige Unters. auf Sulfosilikate (Hempel u. Haasy) 502. — Einw. von $CaCl_2$ (Tixier) 1041.
Sirupe, Berechnung d. Zus. (Claassen) 1250. — Best. d. W. (Molenda) 71.
Skatol (Camps) 138.
Skatolcarbonsäure (Camps) 138.
Sodalithporphyr (Hibsch) 311.
Sodalithtephrit (Hibsch) 311.
Solanaceenalkaloide (Gadamer) 868.
Soleniferrin 216.
Sorbinosephenylosazon (Neuberg) 106.
Sorbit (Rosenfeld) 658; (de Bruyn u. van Ekenstein) 759.

Sorbosazone (de Bruyn u. van Ekenstein) 758.
Sorbose (de Bruyn u. van Ekenstein) 758. — Polarisation und Reduktionskraft (Smith u. Tollens) 1207.
Sorbosebakterium, Einw. auf Propylglykol (Kling) 280.
Spektren einiger Elemente im Ultraviolett (Eder u. Valenta) 748.
Speudelsoole (Langebartels) 525*.
Spezifische Wärme organischer Substanzen (Fleury) 680.
Sphagnol (Czapek) 1031.
Sphingomyelin (Thudichum) 262.
Sphingosin (Thudichum) 262.
Spielwaren, Schädlichkeit (Fränkel) 1171.
Spinnöl (Klug u. Wolff) 158*.
Spiralkühlapp. (Ullrich) 930*.
Spiralkühler (Hentschel) 1117*.
Spiritus, fester, Bereitung (Hempel) 156*.
Spleniferrin 355.
Spodiophyllit (Mauzelius) 1305.
Spodiumfilter, Aussüfswasser (Staněk) 149.
Sprengkapsel (Westfälisch-Anhaltische etc.) 1150*.
Sprengpatrone (Boehm) 495*.
Sprengstoffe, Darst. (Callenberg) 1150*. — Wettersicherheit (Volpert) 888*.
Spritzflasche (Gamber) 1187.
Stärke, Konst. (Syniewski) 19.
Stärkepaste (Schneider u. Becker) 356.
Stärkesirup, Zulässigkeit für Nahrungsmittel (König) 1174.
Stärketafeln und -würfel, Presse (Oppel) 1150*.
Stärkezucker, siehe: Glucose.
Stahl, Best. des C (Sargent) 1139; des Mn (Jervis) 1038; des Nickels (Fieber) 1244. — Lösungstheorie (v. Jüptner) 583. — Termochemie (Campbell u. Thompson) 1155. — Überziehen mit Kupfer oder Kupferoxyd (Thurston) 446*.
Stahlbleche, Plattieren mit Silber (Martin) 792*.
Stahlverbesserungspulver (Budzinski und Schuwaloff) 934*.
Stahlwaren, Härten (Hammesfahr) 384*.
Stallmist, Ausnutzung (Birchmore) 989.
Stafsfurter Rohsalze, als Düngemittel (Sjollema) 360.
Stafsfurter Salzlager, Bildg. (Van't Hoff u. Chiaraviglio) 59. — Bildungsverhältnis (Van't Hoff u. Kassatkin; Wilson) 368.
Status nascendi, Einflufs auf die Verb. v. CO mit O (Russell) 650. 1010.
Stearinsäureanhydrid (Béhal) 505.
Steatit, Pseudomorphose nach Olivin (v. Jeremejew) 922.
Steinartige Masse (Engel und Lorscheidt) 637*.
Steinkohle (Eichleiter) 624.
Steinkohlen, Entwässerung (Mayer) 934*.
Steinkohlengas, Best. d. Naphtalins (Colman u. Smith) 877.
Steinsalz (Colomba) 310.
Stereoisomere Verbb. (Cooper) 904.
Sterilisieren (Calm u. Shinert) 730. — v. Fll. (Streubel) 160*. — v. Wasser (Desmoroux) 491*.
Sterilisiergefäfse (de Pury) 882*.
Stiboniumverbb. (Partheil und Mannheim) 1091.
Stichloch, Verschliefsen mit Lehm (Müller) 528*.
Stickstoff, Atomgew. (Dean) 89. 500. — atmosphärischer, Assimilation durch in oberirdischen Pflanzenteilen lebende Mycelien (Hiltner) 212. — Ausscheidung beim Menschen (Neumann) 558. — Best. (Villiers u. Dumesnil) 783. 1038; nach Kjeldahl mit $CuSO_4$ (Procter u. Turnbull) 875; in nitrathaltigen Düngemitteln (Veitch) 370. — Einfl. auf das Wurzelwachstum (Müller-Turgau) 990. — asymmetrischer (Le Bel) 1064. — organ. Nitrifikation (Omelianski) 918. — Rkk. mit d. Quecksilberalkylverbb. (Berthelot) 277. — der Salpetersäure, Best. nach Schloesing (Davidson) 786. — Stereochemie (Marckwald) 283. — Verbindung mit Sauerstoff (Berthelot) 498.
Stickstoffatom, fünfwertiges (Lachman) 1[illegible]
Stickstoffbromide, substituierte (Chattaway u. Orton) 288. 1275.
Stickstoffchlorid (Hugot) 650.
Stickstoffchloride, substituierte (Chattaway u. Orton) 179. 505. 1275.
Stickstoffdüngung für Samenrüben (Wilfarth) 632.
Stickstoffhalogenverbb. (Stieglitz u. Slossen) 461.
Stickstoffhydride, Elektrolyse (Szarvasy) 465. 1219.
Stickstoffoxydul, Verflüssigung durch Selbstabkühlung (Newth) 1063.
Stickstoffquecksilberverbb. (Hofmann und Marburg) 652.
Stickstoffverbindungen, asymmetrische optisch-aktive (Pope u. Peachey) 179. — neue asymmetrische (Pope u. Peachey) 26.
Stickstoffwasserstoffsäure, Dissociationskonst. (West) 1194.
Stilben, (Walther und Wetzlich) 909. — Brechungsverm. (Chilesotti) 797.
Stoffumsatz des erwachsenen Rindes b. Erhaltungs- u. Produktionsfutter (Kellner und Köhler) 992.
Stoffwechsel eines Vegetariers (Rumpf u. Schlumm) 306. — Veränderungen b. Vergiftung mit Pulegon (Lindemann) [illegible]
Stoffwechselverss. bei Anämien (v. Marczewski) 677; (v. Stejskal und Erb.) 828.
Stokesit (Hutchinson) 484.

Strahlen, Becquerel'sche, chem. Wrkgg. (Curie und Frau) 85.
Strangpressen (Möbius) 637*.
Streichhölzer, Zündmasse (Bohy, Gallay u. Co.) 888*.
Streptothrix (Beijerinck) 429.
Stromsammler, Elektrode (Mildner und Pieschel) 932*. — positive Masseplatten (Strecker) 527*.
Strontian, Regeneration (Schulze) 1152*.
trontium, Nachw. (Dumesnil) 1544.
Strontiumarsenid, Darst. (Lebeau) 93.
Strontiumchromat, Einw. von NH_4Cl (Dumesnil) 1244.
Strontiumphosphid, Darst. u. Eigenschaften (Jaboïn) 92.
trontiumsuperoxyd, Bildungswärme (de Forcrand) 1011.
trychnin, Chlorderivv. (Minunni u. Ortoleva) 726. — Einw. d. Methylenjodids (Trowbridge) 139. — toluolthiosulfonsäure (Tröger u. Linde) 612. — Verh. zu Jodoform u. Chloroform (Trowbridge) 139.
trychninjodmethylat (Trowbridge) 139.
trychninjodmethylbromid (Trowbridge) 139.
trychninjodmethylchlorid (Trowbridge) 139.
tuckgegenstände, Einlage (Huber) 1145*.
tyrol (Labbé) 258.
tyrenylhydroxytriazol (Young u. Witham) 474. 818.
uberinsäure, acidimetr. Wert. (Massol) 535.
uberon (Baeyer u. Villiger) 1022.
uberoncarbonsäure (Braren u. Buchner) 811.
uberonsuperoxyd (Baeyer u. Villiger) 1022.
ubhaloidtheorie (Abegg) 439.
ublimat, Best. in Verbandstoffen (Lehmann) 876. 998.
ubstitutionserscheinungen (Michael) 247.
uccinanil (Auwers u. Mayer) 16.
uccinimid, kryst. Verbb. mit Phenolen (van Breukeleveen) 757.
uccintolylamid (Auwers) 17.
uccintolilsäure (Auwers) 17.
uccinylchlorid, Einw. v. Br u. Fe (Vandevelde) 404.
uccinylobernsteinsäureester, Hydrierung (Stollé) 588.
udol (Eichengrün) 145.
udoral 355. (Eichengrün) 145.
üsfwasseralgen, Wachstum (Bouilhac) 433.
ulfamidate (Divers u. Haga) 753.
ulfammonate (Divers u. Haga) 753.
ulfanethinsäure (Orndorff u. Morton) 904.
ulfanilsäure, als Reagens zur Best. der salpetrigen Säure (Erdmann) 488.
ulfate 2 $MSO_4 . R_2SO_4$ (Mallet) 216. 873.
ulfazidate (Divers u. Haga) 753. 1010.
ulfazilat (Divers und Haga) 753.
Sulfazotierte Salze des Kaliums (Divers und Haga) 723. 1010.
Sulfide, Best. (Lunge u Segaller) 1037.
Sulfinverbb. (Strömholm) 955.
Sulfite, Rk. mit Nitriten (Divers u. Haga) 842. 1197.
Sulfoantimonite (Pouget) 90.
Sulfocarbanilid (Dains) 1128.
Sulfocyansäureäthylester, Verbrennungswärme (Berthelot) 658.
Sulfocyansäuremethylester, Verbrennungswärme (Berthelot) 658.
Sulfocyanverbb. Isomerie (Berthelot) 658.
Sulfonal (Kötz) 1124.
Sulfone, Beweglichkeit der H-Atome (Kötz) 1123.
Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren, Überführung in die Chromlacke von Thiazinfarbstoffen (Chem. Fabrik vorm. Sandoz) 494*.
Sulfosalze, natürl. (Guillemain) 57.
Sulfosilikate, Darst. (Hempel u. Haasy) 501.
Sulfosotsirup (Eichengrün) 143.
Sulfoxyindophenolthiosulfoss. (Sandoz) 1253*.
Superoxyde, echte und unechte (Tanatar) 453.
Superphosphat, Felddüngungsverss. (Bässler) 431.
Superphosphate, Rückgang (Elschner) 924. — Rückgangsfrage (Klippert) 996.
Suprarenin (v. Fürth) 729.
Susceptibilität, molekulare (du Bois u. Liebknecht) 93; (Liebknecht u. Wills) 583.
Susserin (Eichengrün) 144.
Syenitaplite (Brögger) 221.
Syenite aus Madagaskar (Lacroix) 1238.
Synthese, Wurtz-Fittig'sche (Weiler) 537.

Tabak, Rauchprodukte (Thoms) 826.
Tabakrauch, Gehalt an Kohlenoxyd (Wahl) 263.
Tabakspflanze (Behrens) 363.
Tagatose (de Bruyn u. van Ekenstein) 758.
Tainiolit (Mauzelius) 1305.
Tanacetogendicarbonsäure (Fromm und Lischke) 1221.
Tanaceton (Semmler) 544.
Tang, Erzeugung von Platten u. Gegenständen (Krefting) 640*.
Tannaceton, Oxim (Rimini) 1025. — Semicarbazon (Rimini) 1026.
Tannacetyliminnitrat (Rimini) 1026.
Tannin, Best. (Jean) 1107.
Tanninarten, gelbe Farbstoffe (Perkin) 1027.
Tannocasum (Eichengrün) 144.
Tannon (Dörnberger) 1301.
Tannopin (Dörnberger) 1301.
Tanocol (Eichengrün) 144; (Altschul; Eichengrün) 215.
Tanosol (Eichengrün) 143.
Tartrazin (Reverdin) 1047.

Tartroantimonige S. (Baudran) 964.
Tartroarsenige S. (Baudran) 964.
Tartromalate (Ordonneau) 327.
Tartronsäure, Acidität (Astruc) 514.
Tautomere Substanzen, Erstarrung fl. Gemische (Roozeboom) 388.
Tautomerin, spektrographische Studien (Hartley u. Dobbie) 750. 1062.
Teer (Holde) 440.
Teerpräparate, geruchlose in W. l. (Knoll u. Co.) 741*.
Teigwaren, eihaltige, Unters. (Bein; Juckenack) 1002. 1311. — Unters. (Juckenack) 520.
Telfairiaöl (Thoms) 588.
Telfairiasäure (Thoms) 588.
Tellur, D. u. elektr. Widerstand (Lenher u. Morgan) 581. — reines, Darst. (Norris, Fay u. Edgerly) 711.
Tellursäure, Verbb. mit Jodaten (Weinland u. Prause) 1090.
Tellurige S., Verwendung in der Bakteriologie (Scheurlen) 560.
Tellurverbb. (Lenher) 944.
Temperaturen, tiefe, Messung (Ladenburg u. Krügel) 750.
Tenalgin 619.
Tennanit (Prior u. Spencer) 485.
Terebinsäure (Bredt u. Kershaw) 326.
Teresantalsäure (Guerbet) 605.
Terpen des Sadebaumöls (Fromm) 1220.
Terpenalkohol, neuer (Genvresse) 1021.
Terpenreihe, Ortsbest. (Baeyer) 294.
Terpentinöl, Autoxydation (Engler) 1153.
Terpenverbb., Entstehung in der Lavendel (Charabot) 506. 765.
Terpineol, Oxydation (Baeyer u. Villiger) 297.
Tetraacetylarabonsäurenitril (Wohl) 329.
Tetraäthyltetrasulfon (Kötz) 1124.
Tetraalkylammoniumhydrate (Hantzsch u. Kalb) 112.
Tetraalkyldiamidodiphenylnaphtylmethane (Farbwerke etc.) 1079*.
Tetraaminodiphenylmethan (Meyer u. Rohmer) 540.
Tetraaminoditolylmethan (Ullmann u. Naef) 980.
Tetraanilinantimonbromid (Higbee) 720.
Tetraantimonsäure (Delacroix) 244.
Tetrabenzylaminoktaaspartid (Schiff und Betty) 718.
Tetrabromchinon, Darst. (Cousin) 189.
Tetrabromdioxydimesityläther (Auwers u. Trauns) 189.
Tetrabromkresol (Auwers u. Burrows) 42; (Auwers u. Anselmino) 334.
Tetrabromoxybenzylbromid (Auwers u. Broicher) 186; (Auwers u. Anselmino) 334.
Tetrabromphenol (Auwers u. Anselmino) 334.
Tetrabromphenolphtaleïn (Meyer) 1291.
Tetrabromtoluchinon (Auwers) 36; (Auwers u. Hampe) 39.
Tetrabromtoluhydrochinon (Auwers) 36.
Tetrabromxylol (Lapworth u. Chapman) 76.
Tetrachloraminopyridin (Sell u. Doot… 818.
Tetrachlorchinon (Mac Pherson u. Fischer 902. — Darst. (Cousin) 189.
Tetrachlorhexamethylenoxyd (Scholl u. Nörr) 850.
Teträthylphosphoniumquecksilberjodid (van Haaren) 587.
Teträthylstiboniumquecksilberjodid (Partheil u. Mannheim) 1092.
Tetrahydroacetnaphtalid (Pope u. Harvey 863.
Tetrahydroapocinchen (Koenigs) 476.
Tetrahydrocarbazol (Plancher) 1027.
Tetrahydrocarvon (Baeyer u. Villiger) 29…
Tetrahydrochinaldin, Spaltung (Pope u. Peachey) 202.
Tetrahydrochinolin, Einw. v. Jod (Schmidt 137.
Tetrahydrochinolylpropionsäure (Königs 478.
Tetrahydrofurfurandicarbonsäure (Lea… 507.
Tetrahydroisocampher (Rimini) 857.
Tetrahydroisochinolin (Gabriel u. Colman 1019. — Einw. v. Jod (Schmidt) 137.
Tetrahydronaphtylamin, Derivv. (Pope u. Harvey) 862.
Tetrahydrooxyterephtalsäurediäthylester (Stollé) 588.
Tetrahydropyronverbb., Eigentümlichkeit der Synthese (Petrenko-Kritschenko und Jeltschaninow) 608. — Hexahydropyridinderivv. (Petrenko-Kritschenko) 868. — Hydroxylaminderivate (Petrenko-Kritschenko) 607.
Tetrahydrosuccinylbernsteinsäureäthylester (Stollé) 588
Tetrahydrosuccinylbernsteinsäuremethylester (Stollé) 589.
Tetrahydrothiophensäuremethylthetinverbb. (Strömholm) 957.
Tetrahydrotoluchinaldin, Spaltung (Pope u. Rich) 203.
Tetrahydroxyflavon (Perkin) 300.
Tetralkylphosphoniumverbb. (Partheil und van Haaren) 587.
Tetramethylammoniumkadmiumbromid (Ragland) 281.
Tetramethylammoniumkadmiumchlorid (Ragland) 281.
Tetramethylammoniumkadmiumjodid (Ragland) 281.
Tetramethylammoniumzinnchlorid (Co… 282.
Tetramethylammoniumzinnchlorür (Co… 282.
Tetramethylanthrachinon (Weiler) 538.
Tetramethylapionolcarbonsäure (Bignami u. Testoni) 975.
Tetramethylbenzoïn (Weiler) 538.

'etramethyldekahydroakridindion (Vorländer und Kalkow) 129.
'etramethyldiamidobenzhydrol (Hantzsch u. Osswald) 596. — Kondens. mit Isorosindulin (Schaposchnikow) 981.
'etramethyldiamidobenzhydrylamin (Farbenfabriken) 239*.
'etramethyldiamidobenzophenon (Hantzsch u. Osswald) 596; (Merz u. Strafser) 759.
'etramethyldiamidodiphenyläthan, asymmetrisches (Trillat) 287.
'etramethyldiamidodiphenylamin (Farbwerke etc.) 1111*.
'etramethyldiaminomethylphenylphenazonium (Hardin) 1228.
'etramethyldiaminobenzophenonsulfon (Sachs) 968.
'etramethyldibenzyl (Weiler) 537. 538.
'etramethyldihydrochinolin (Plancher und Bonavia) 867.
'etramethyldimethylphentetrol (Brunnmayr) 599.
'etramethylendisulfon (Kötz) 1124.
'etramethylhämatoxylin (Gilbody u. Perkin jr.) 299.
'etramethylhexansäure (Noyes) 423.
'etramethyloktohydroxanthendion (Vorländer u. Kalkow) 129.
'etramethylphosphoniumquecksilberjodid (van Haaren) 587.
'etramethylpyrrolidincarbonsäuremethylamid (Pauly u. Boehm) 977.
'etramethylpyrrolincarbonsäure (Pauly u. Böhm) 977.
'etramethylxylylammoniumjodid (E. Fischer u. Windaus) 542.
'etranaphtyloktonaphtylaminoktaspartid (Schiff u. Betti) 719.
'etranilinantimonjodid (Higbee) 720.
'etranilinzinnbromid (Richardson u. Adams) 282.
'etranitroanthrachryson, Farbstoffe (Farbwerke) 1183*.
'etranitroapigenin (Perkin) 669.
'etranitrocracken (Klaudy u. Fink) 593.
'etranitrodiphenyldisulfid (Kym) 299.
'etraoxyphenylpolypren (Weber) 861.
'etraphenylcyklopentan, Synthese (Carpenter) 249.
'etraphenyldiazipiperazin (Henze) 134.
'etraphenyldichinoxalin (Meyer u. Rohmer) 541.
'etraphenylphenylendiamin (Haeussermann) 968.
'etraphenylpyrrolon (Klobb) 1289.
'etrapropylstiboniumquecksilberjodid (Partheil u. Mannheim) 1092.
etrapropyltetrasulfon (Kötz) 1124.
'etratoluidinantimonbromid (Higbee) 720.
'etratoluylendiaminoktaspartid (Schiff u. Betti) 718.
'etrazinderivv., Umw. in Triazolderivate (Busch u. Heinrichs) 672.
Tetrazodiphenylamin (Cassella u. Co.) 320*.
Tetrazolin (Ruhemann u. Stapleton) 180.
Tetrazone, neue (Auden) 204.
Texaspetroleum (Thiele) 315; (Richardson) 873.
Textilpflanzen, Entwinden (Rigault) 839*.
Textilstoffe (Schirp u. Hoffmann) 699*.
Textilwaren, Färben, Bleichen etc. (Thies) 840*.
Thallium, Best. (Browning) 572; als Chromat (Browning u. Hutchins) 318. 435. — Persulfat (Marshall) 582.
Thalliumnitrat, Mischkrystalle mit Kaliumnitrat (van Eyk) 8.
Thaphosot (Eichengrün) 143.
Theatrin (Eichengrün) 144.
Thebaol (Pschorr) 471.
Thee, Unters. (Beythien, Borisch u. Deiter) 1001.
Theobromin (Tafel) 23. — Wirkung auf das Harz (Bock) 559.
Theoreme von Robin u. Moutier (Saurel) 242.
Theorie (Vaubel) 1193.
Therapeutische Präparate aus tierischen Organen (Sauer) 76*.
Thermoelemente (Hartmann u. Braun) 527*. — für Mefszweke (Hartmann u. Braun) 932*.
Thermokautervorrichtung (Beach) 929*.
Thermometer, Prüfung (Linebarger) 889. — aus Quarz (Dufour) 892.
Thermostat, elektrischer (Duane u. Lory) 889.
Thetin, neue Derivv. (Vanzetti) 800.
Thetinverbb. (Strömholm) 955.
Thiazinfarbstoffe, Erzeugung auf der Faser (Farbenfabriken etc.) 1255*. — orthochinoide Struktur (Green) 140.
Thiobenzoësäuredinitrophenylester (Kym) 299.
Thiobiazolonmethylsulfide (Lingenbrink) 1160.
Thiobiazolone, Spaltung (Lingenbrink) 1160.
Thiocarbanilid (Busch u. Bauer) 1073.
Thiocarbanilidoaminodiphenylguanidin (Busch u. Bauer) 1075.
Thiocarbanilidoaminoditolylguanidin (Busch u. Bauer) 1076.
Thioharnstoffe, aromatische, Acylderivv. (Hugershoff) 331. — Einw. v. Hydrazin (Busch u. Bauer) 1073.
Thiokresol (Bourgeois) 253.
Thiole, aromatische (Bourgeois) 252.
Thionalbraun (Reverdin) 1047.
Thionaphtol (Bourgeois) 253.
Thionylamidochinolin (Knüppel) 261.
Thionyldiäthylanilin (Michaelis u. Schindler) 463.
Thionyldimethylanilin (Michaelis u. Schindler) 462.
Thiophen, Halogenderivv. (Klages und Liecke) 1127.

Thioresorcin (Bourgeois) 253.
Thiosinamin, Verbrennungswärme (Berthelot) 658.
Thiosulfate, Best. (Lunge und Segaller) 1037. — mikrochem. Nachw. (Huysse) 515.
Thomasphosphat, Wirkung (Schreiber) 1234.
Thomasphosphatmehl, Felddüngungsverss. (Bässler) 431.
Thomasschlacke, Aufschliefsen (Knoop) 935*. — citratlösliche (Knopp) 935*.
Thomasschlacken, Best. d. löslichen Anhydrids (Casali) 62.
Thon, Best. in der Ackererde (Poquillon) 689.
Thonerdehaltige Mineralien, Aufschliefsung (Raynaud) 935*.
Thonerdephosphat, präpariertes (Zecchini) 1235.
Thonwaren, Trocknen (Wahlen) 156*.
Thonzerkleinerungsvorrichtung (Schmidheiny) 936*.
Thorium, Salze (Rosenheim u. Schilling) 947.
Thoriumbromidbromwasserstoffsäure (Rosenheim u. Schilling) 947.
Thoriumchloridchlorwasserstoffsäure (Rosenheim u. Schilling) 947.
Thoriumsulfat, Krystallform (Fock) 580.
Thoroxyd, Ausstrahlung einer radioaktiven Substanz (Rutherford) 388.
Thrane, Analyse (Bull) 151. — Best. stark ungesättigter Fettsäuren (Bull) 231.
Thujol, Bildung (Charabot) 1025.
Thujon, Bildung (Charabot) 1025.
Thymin (Jones) 285; (Steudel u. Kossel) 967.
Thymochinonbenzoylphenylhydrazon (Mc Pherson) 31.
Thymochinone, Halogenderivv. (Kehrmann u. Krüger) 253.
Thymol, Zimmtsäureester (Kalle u. Co.) 1086*.
Thymolinaldehyd, Darst. (Geigy u. Co.) 523*.
Thymolnatrium und Bromfettsäureester (Bischoff) 1284.
Thymoxybuttersäure (Bischoff) 1285.
Thymoxyisobuttersäure (Bischoff) 1285.
Thymoxyisovaleriansäure (Bischoff) 1285.
Thymoxypropionsäure (Bischoff) 1284.
Thymus, Nukleïnsäure (Herlant) 870.
Thyphusbacillen, agglutinierbare Substanz (Winterberg) 616.
Thyradol (Eichengrün) 144.
Thyreoidin (Eichengrün) 144.
Thyroglandin (Eichengrün) 144.
Tierische Säfte und Gewebe (Oker-Blom) 824.
Tinguaitporphyre (Hibsch) 311.
Titan, allgemeine Verbreitung (Baskerville) 400.
Titanate der seltenen Erden (Prior) 621.
Titansäure, Best. in Eisenerzen (Brak 485.
Tolan, Brechungsverm. (Chilesotti) 797.
Tolenylimidomethylester (Wheeler u. Atwater) 719.
Tolil (Auwers u. Mayer) 16. — fumaroides (Auwers u. Schleicher) 16. — maleïnoides (Auvers u. Schleicher) 16.
Tolilen (Auvers u. Mayer) 17.
Tolilsäure (Auwers u. Mayer) 16; (Auwers und Schleicher) 17. — fumaroide (Auwers u. Schleicher) 16. — maleïnoide (Auwers u. Schleicher) 16.
Tolilsäuren (Auwers u. Mayer) 17.
Toluidoembeliasäure (Heffter u. Feuerstein 606.
Tolubenzylamin (Sommer) 1093.
Toluchinonbenzoylphenylhydrazon (Mac Pherson) 31.
Toluchinonchlorphenylhydrazon (Farmer u. Hantzsch) 110.
Toluchinonmonoxim (Farmer u. Hantzsch 112.
Toluchinonoximäther, Raumisomerie (Morgan) 120.
Toluchinonoximbenzoylätherdichlorid (Morgan) 121.
Toluchinonphenylhydrazon (Farmer und Hantzsch) 110.
Toluchinontolylhydrazon (Farmer und Hantzsch) 111.
Toluhydrochinon (Bamberger u. L'Ors 970.
Toluidin, Kompressibilität (Hulett) 1… — Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533.
Toluidinantimonjodid (Higbee) 720.
Toluidine, Doppelhaloide mit Antimon (Higbee) 720.
Tolumethylamin (Sommer) 1093.
Toluol, Brechungsverm. (Perkin) 797. — Halogenderivate (Klages u. Liecke) 11… — Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533. — Oxydation (Weiler) 7… durch Permanganate (Donath u. Ditz 325.
Toluolazoanisol (Farmer u. Hantzsch) 11…
Toluolazochlorphenylendiamin (Cohn und Fischer) 1275.
Toluolsulfodiäthylamid (Marckwald u. von Droste-Hülshoff) 524*.
Toluolsulfopropylamid (Marckwald) 283.
Toluolsulfopropylisobutylamid (Marckwald 283.
Toluolthiosulfonsaure Salze organ. Basen (Träger u. Linde) 611.
Toluonitril, Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 533.
Toluylendiamin (Meyer u. Rohmer) 5… (Ullmann u. Naef) 980.
Toluylsäure (Scholl u. Nörr) 1095.
Tolyläthyldihydroisoindol (Sommer) 10…
Tolylallylharnstoff (Menne) 805.

'olylbiguanide (Beutel) 851.
'olyldithiobiazolonmethylsulfid (Lingenbrink) 1160.
'olyldithiocarbazinsäuremethylestercarbonsäureäthylester (Lingenbrink) 1161.
'olylhydroxylamin (Bamberger u. Tschirner) 971.
'olyliminotolyltetrazolon (Busch u. Bauer) 1075. 1076.
'olylphenylmethan (Weiler) 724.
'olylpropylenharnstoff (Menne) 805.
'olyltoluidotriazol (Busch u. Bauer) 1076.
'olypyrin, Rkk. (Hoffmann) 519.
'orf, Verarbeitung (Lopatin u. Galecki) 637*. — Zerkleinern (Kerrinnes) 1004*.
'orfverarbeitungsmaschine (Kerrinnes) 1146*.
'oril (Eichengrün) 145.
'rachyt, phosphathaltiger von Clipperton-Atoll (Teall) 788.
'raganth (Hilger u. Dreyfus) 1217.
'raganthgummi, Hydrolyse (Widtsoe und Tollens) 405.
'ranshexahydrophtalsäuren, optisch aktive (Werner u. Conrad) 124.
'raubensaure Salze (Schlofsberg) 1069.
'riacetonamin (Pauly u. Boehm) 977.
'riacetondibenzamidin (Traube u. Schwarz) 28.
'riacetondiguanidin (Traube und Schwarz) 28.
'riacetylerythrose (Wohl) 329.
'riacetylessigester (Claisen u. Haase) 1205.
'riacetylpyrrogallol, Darst. (Knoll & Co.) 270*.
'riäthylaminoxyd (Lachman) 1066. 1068.
'riäthylaminzinnbromid (Cook) 282.
'riäthylhydroxylamin (Lachman) 1066.
'riäthylmethan, Nitrierung (Konowlow) 975.
'riäthyloxamin (Lachman) 1066.
'riäthylphosphat (Cavalier) 102.
riäthylsulfinjodidquecksilberjodid (Smiles) 280.
'riallylphosphat (Cavalier) 102.
riamidoditolylmethan (Farbwerke etc.) 1111*.
riamidophenyltolylmethan (Farbwerke etc.) 1111*.
riaminodiphenylamin, Benzylidenderivate (Groneberg) 461.
riaminooxypyrimidin (Traube) 1278.
rianilinantimonchlorid (Higbee) 720.
rianilinantimonjodid (Higbee) 720.
rianilinomethylhydrazin (Busch u. Bauer) 1074.
riantimonsäure (Delacroix) 244.
riazoessigsäure (Hantzsch u. Silberrad) 456.
riazol (Hantzsch u. Silberrad) 461.
ribenzalidit (de Bruyn u. van Ekenstein) 759.

Tribenzalsorbit (de Bruyn u. van Ekenstein) 759.
Tribenzidinoktaspartid (Schiff und Betti) 718.
Tribromacetanilid (Chattaway u. Orton) 288.
Tribromacetanilid (Chattaway, Orton und Hurtley) 289.
Tribromacetoxyxylol (Auwers u. v. Erggelet) 39.
Tribromacetoxyxylylendibromid (Auwers) 36.
Tribrombenzanilid (Chattaway u. Orton) 289.
Tribrombensoldiazonium (Hantzsch und Smythe) 721.
Tribromcamphonlakton (Lapworth u. Chapman) 766. 1026.
Tribromchinon (Thiele u. Eichwede) 810.
Tribromcumarin (Simonis u. Wenzel) 603.
Tribromdihydrodibromchinobrommethylcumarin (v. Pechmann und Schwarz) 347.
Tribromformanilid (Chattaway u. Orton) 289; (Chattaway, Orton u. Hurtley) 289.
Tribromformylstickstoffbromid (Chattaway u. Orton) 289.
Tribromhomooxybenzaldehyd (Auwers) 37.
Tribromhomooxybenzaldehyd (Auwers und Burrows) 42.
Tribrommethoxyxylylendibromid (Auwers u. Hampe) 39.
Tribromoxyanilinoxylylalkohol (Auwers u. Erggelet) 40. 41.
Tribromoxybenzylalkohol (Auwers u. Richter) 194.
Tribromoxybenzbromamid (Van Dam) 256.
Tribromoxybenzylbromid (Auwers u. Richter) 193.
Tribromoxylylenbromhydrin, Diacetylverb. (Auwers u. Broicher) 187.
Tribromoxyphtalaldehyd (Auwers) 38; (Auwers u. Burrows) 43.
Tribromoxyxylylalkohol (Auwers) 37; (Auwers u. v. Erggelet) 41.
Tribromoxyxylylbromid (Auwers) 34; (Auwers u. v. Erggelet) 41; (Auwers und Broicher) 186; (Auwers u. Anselmino) 334.
Tribromoxyxylylenbromhydrin (Auwers) 36; (Auwers u. v. Erggelet) 39.
Tribromoxyxylylendianilid (Auwers und Hampe) 39; (Auwers u. v. Erggelet) 40.
Tribromoxyxylylendibromid (Auwers) 35; (Auwers u. Hampe) 38; (Auwers u. v. Erggelet) 39.
Tribromoxyxylylendijodid (Auwers) 37; (Auwers u. Hampe) 38; (Auwers u. v. Erggelet) 41.
Tribromoxyxylylendipiperidid (Auwers u. Hampe) 39.
Tribromoxyxylylenditoluidid (Auwers und v. Erggelet) 40.

Tribromoxyxylylenglykol (Auwers) 35; (Auwers u. Hampe) 38; (Auwers u. v. Erggelet) 40.
Tribromoxyxylylenjodhydrin (Auwers u. v. Erggelet) 41.
Tribromphenol (Auwers u. Anselmino) 334; (Fels) 954.
Tribromphenolbrom, Konst. (Thiele und Eichwede) 810.
Tribromphenoxylacetamid (A.-Ges. f. Anilinfabr.) 1178*.
Tribromphenylacetylstickstoffbromid (Chattaway u. Orton) 288.
Tribromphenylbenzoylstickstoffbromid (Chattaway u. Orton) 289.
Tribromtoluchinon (Auwers) 36; (Auwers und v. Erggelet) 41; (Auwers und Burrows) 42.
Tribromtoluoldiazonium (Hantzsch und Smythe) 721.
Tribromxylylenbromid (Auwers u. Anselmino) 334.
Tribromxylenol (Auwers) 34; (Auwers und Broicher) 186. — Acetylverb. (Auwers u. Hampe) 38. — Oxykörper (Auwers u. Broicher) 186.
Tribromxylenolacetat (Auwers) 36; (Auwers u. Burrows) 41.
Trichloracetanilid (Chattaway, Orton und Hurtley) 289.
Trichlorbenzanilid (Chattaway, Orton und Hurtley) 289.
Trichlorbenzochinon (Mac Pherson und Fischer) 902.
Trichlorbenzol (Cohn u. Fischer) 1275.
Trichlordibrombenzol (Hantzsch u. Smythe) 721.
Trichloressigsäure, Acidität (Astruc) 514.
Trichlorformanilid (Chattaway, Orton und Hurtley) 289.
Trichlorphenol (Scholl u. Nörr) 850.
Trichlorphenylacylstickstoffchloride (Chattaway u. Orton) 179. 505.
Trichlorphenylbenzoylstickstoffchlorid (Chattaway u. Orton) 179.
Trichlorphenylformylstickstoffchlorid (Chattaway u. Orton) 179.
Trichter, Parry'scher (Bertrand) 1142*
Triformalidit (de Bruyn u. van Ekenstein) 759.
Triformalsorbit (de Bruyn u. van Ekenstein) 759.
Trijodkresol, Darst. (Kalle & Co.) 741*.
Trimesinsäureäthylätherkrystall, Unters. (Tarassenko) 901.
Trimethoxyphenanthren (Pschorr) 472.
Trimethylacetophenon (Nef) 854.
Trimethyladipinsäure (Noyes) 428.
Trimethyläthylidenindolenin (Plancher u. Bonavia) 867.
Trimethylallyldihydropyrimidylmerkaptan (Traube u. Lorenz) 27.
Trimethylallyldihydropyrimidylmethylsulfid (Traube u. Lorenz) 27.
Trimethylaminkadmiumbromid (Ragland) 281.
Trimethylaminkadmiumchlorid (Ragland) 281.
Trimethylaminodihydropyrimidin (Traube u. Schwarz) 28.
Trimethylaminzinnbromid (Cook) 282.
Trimethylaminzinnchlorid (Cook) 282.
Trimethylaminzinnchlorür (Cook) 282.
Trimethylbrasilin (Gilbody, Perkin jr. und Yates) 1292.
Trimethylcarbinol, Alkoholat (Tischtschenko) 11.
Trimethylchinolin (Wikander) 819.
Trimethylcyklopentanon, Synthese (Noyes) 422.
Trimethyldiamidophenyltolylmethan (Farbwerke etc.) 1111*.
Trimethyldihydrochinomethylcumarin (von Pechmann u. Schwarz) 346.
Trimethyldihydrodibromchinomethylcumarilsäure (v. Pechmann u. Schwarz) 347.
Trimethyldihydropyrimidon (Traube und Lorenz) 27.
Trimethylen (Berthelot) 1125.
Trimethylenäthylendiamin (Esch u. Markwald) 850.
Trimethylenbromid (Willstätter) 1157.
Trimethylenderivv. (Minozzi) 963.
Trimethylenpikrylacetat (v. Pechmann) 762.
Trimethylentrisulfon (Kötz) 1124.
Trimethylessigsäure, Elektrolyse (Petersen) 1191.
Trimethylgallussäure (Bignami u. Testoni) 976.
Trimethylglutarsäure (Balbiano) 468.
Trimethylhydrindaminjodid (Kipping und Hall) 770.
Trimethylhydroresorcin (Crossley) 1069.
Trimethylhydroresorcylsäureäthylester (Crossley) 1069.
Trimethyloxyadipinsäure (Blaise) 1014.
Trimethyloxydihydrochinolin (v. Pechmann u. Schwarz) 346.
Trimethyolxydihydropurin (Baillie u. Tafel) 24.
Trimethyloxypyridin (Guareschi) 1161.
Trimethylphenylaminodihydropyrimidin (Traube u. Schall) 27.
Trimethylphenylammoniumhydrat (Hantzsch u. Osswald) 599.
Trimethylphenyldihydropyrimidylmerkaptan (Traube u. Lorenz) 27.
Trimethylphenyldihydropyrimidylmethylsulfid (Traube u. Lorenz) 27.
Trimethylphenyldihydropyrimidin (Traube u. Schwarz) 28.
Trimethylphenylharnsäure (E. Fischer) 807.
Trimethylphenyloxydihydropyrimidin (Traube u. Schall) 27.

imethylphloroglucin, Kondensationsprod. (Cečelsky) 119.
imethylphosphat (Cavalier) 102.
imethylpyridin (Guareschi) 1161.
imethylsulfin (Strömholm) 956.
imethylsulfinjodidquecksilberjodid (Smiles) 280.
imethyltetrahydrochinolin (Wikander) 319.
imethyltolyloxypyrimidin (Traube und Schall) 27.
imethylxanthin (Baillie u. Tafel) 24.
imethylxylylammoniumjodid (E. Fischer u. Windaus) 542.
initroäthylbenzal (Weisweiller) 603.
initroapigenin (Perkin) 669.
initrobenzolcyankalium (Hantzsch und Kissel) 116.
initrobenzolcyanwasserstoffsäure (Hantzsch u. Kissel) 116.
initrobenzolsäure, Nitromethylestersäure (Hantzsch u. Kissel) 116.
initronaphtalin (Friedländer) 298; (Friedländer u. v. Scherzer) 410.
initronaphtol (Friedländer u. v. Scherzer) 410; (Merz) 760.
initrophenylpiperidin (Wedekind) 593.
initrotoluol, Derivv. (Hantzsch u. Kissel) 115.
initroxylol, Kaliummethylat (Hantzsch u. Kissel) 115.
inkwasser, Bedeutung des Nitritnachw. (Spiegel) 833. — hygienische Bedeutung der Nitrite (Schaer) 1231. — Prüfung mittels Amidonaphtolsäure (Erdmann) 433. — Verunreinigung durch Algen (Moore) 510.
ioxybuttersäure (Ruff u. Meusser) 330.
ioxyflavon (v. Kostanecki und Schmidt) 551.
ioxyhexahydrocymol (Baeyer u. Villiger) 297.
iphendioxazin (Diepolder) 293.
iphenin (Springer) 620.
iphenylbutanonsäure (Klobb) 1289.
iphenylbutanolid (Klobb) 1289.
iphenyldekahydroakridindion (Vorländer u. Strauss) 130.
iphenylmethan, hydrierte Derivv. (Vorländer) 127.
iphenylmethanfarbstoffe (The Clayton Aniline Co.) 1081*. — Salze und Basen daraus (Hantzsch) 908.
iphenylmethanreihe, Darst. v. Leukoverbb. (Farbenfabriken) 239*.
iphenylnaphtylmethanfarbstoffe, Darst. (The Vidal Fixed Anil. Dyes, Haas) 703*.
iphenyloktohydroxanthendion (Vorländer u. Strauss) 130.
iphenyltetrazoliumhydroxydsulfosäuren (Fichter u. Schiefs) 853.
Triphenyltriamidotriphenylmethantrisulfosäure, Darst. (Gnehm) 130.
Tripropylamin (Mamlock u. Wolffenstein) 455.
Tripropylaminoxyd (Lachman) 1068.
Trisazofarbstoffe aus Amidonaphtolsulfosäuren (Sandoz) 1216*.
Tritoluidinantimonbromid (Higbee) 720.
Tritoluidinantimonchlorid (Higbee) 720.
Tritoluidindiantimonjodid (Higbee) 720.
Trockenapparat (Pawling u. Harmischfeger) 76*. — Zellentrommel (Möller u. Pfeifer) 1117*.
Trockendarre (Swerak, Kohl und Eisfeld) 1117*.
Trockenelement (Folkmar) 791*; (Witzel) 933*.
Trockentröge (Pawling u. Harnischfeger) 790*.
Trockentrommel (Fellner u. Ziegler) 790*; (Deissler) 1117*.
Trockentunnel (Bourry) 1117*.
Trockeneinrichtung (Bauer) 76*.
Trockenvorrichtung (Herberz) 930*; (Correll) 1117*. — für Maccaroni (Hauck) 930*.
Trocknen v. Holz (Lambiotte frères) 75*. — von Kohle (Stauber) 1118*. — von Torf (Kerrinnes) 1118*. — von Wolle (Stevens & Sons) 383*.
Trommelröstofen (Kupferhütte Ertel, Bieber & Co.) 934*.
Tronarot (Reverdin) 1047.
Tronaviolett (Reverdin) 1047.
Tropan (Willstätter u. Iglauer) 1164.
Propankerne, optische Eigenschaften (Piccinini) 140. 820.
Tropasäure (Schlofsberg) 1070.
Tropin (Chem. Fabr. a. Aktien etc.) 1081*; (Willstätter) 1164; (Willstätter u. Iglauer) 1164.
Tropinon (Willstätter u. Bode) 556. — Reduktion (Willstätter u. Iglauer) 1164.
Tropinonsemicarbazon (Willstätter und Iglauer) 554.
Tuberkulinsäure (Behring und Ruppel) 1119*.
Tuberkulol (Merck) 683.
Tuberkulosamin (Behring und Ruppel) 1119*.
Tuberkulosetoxin (Merck) 1119*.
Tumenol (Spiegel u. Naphtali) 356.
Turmalin (Colomba) 310.
Turmaline, Mischungsgesetz (Tschermak) 217.
Typhusagglutinin (Winterberg) 616.
Typhusbacillen, Isolierung von Bact. coli comm. (Mankowski) 679.
Tyrosin (Fischer) 342. — Tyrosin, Farbenrk. (Denigès) 735. — ultraviolettes Absorptionsspektrum (Blyth) 205. — im W. verdorbener Brunnen (Causse) 1239.

Tyrosinase (Beijerinck) 429; (Harlay) 676.
Tyrothrixbacillen (v. Freudenreich und Jensen) 55.

Überchlorsäure, Darst. (Vorländer und Schilling) 843.
Übergangstemperaturen, Best. (Dawson u. Williams) 86.
Übermangansäure, Sauerstoffentw. (Morse u. Byers) 1200.
Überschmolzene Substanzenabkühlung (Moreschini) 1194.
Überschwefelsäure (Witt u. Theel) 1260.
Umdrucken mittels gehärteter Gelatineflächen (Rottach u. Hansel) 888*.
Umwandlungselemente, neue Art (Cohen) 390.
Umwandlungstemperaturen, Best. (Cohen) 274.
Undecylamin, Benzolsulfamide (Marckwald) 287.
Untersuchungsamt d. Stadt Altona, Jahresbericht (Reinsch) 308. — in Dresden, Bericht v. 1898 (Heinze) 986.
Uran, Darst. mit Hilfe fl. Luft (Stavenhagen) 101.
Uramil (E. Fischer) 806.
Uranylacetat (Zehenter) 1261.
Ureïde, quant. Rk. (Jolles) 1246.
Ureïdophenyläthylcarbonat (Ransom) 415.
Urethan (Cazeneuve u. Moreau) 291.
Urinskala (Rudeck) 928.
Urometer (Gans) 1141; (Benoit) 1188. — klinisches (Bouriez) 486; (Amann) 1247.
Urosin (Eichengrün) 145.
Utropin, Halogenderivv. (Höhnel) 409; (Merck) 684.
Usninsäure (Widman) 424. 864.
Usninsäureacetoxim (Widman) 424.
Usninsäureamid (Widman) 425.
Usninsäureanilid (Widman) 425.
Usninsäurebisphenylhydrazidanhydrid (Widman) 425.
Usninsäureoxim (Widman) 424.
Usninsäureoximanilid (Widman) 425.
Usninsäuresemicarbazon (Widman) 424.
Usninsäuretoluylendiamid (Widman) 425.
Usnonsäure (Widman) 865.

Vakuumkochgefäfse (Greiner) 1051*.
Vakuummeter (Vis) 705.
Vakuumtrockenapp. (Pafsburg) 1117*.
Vakuumtrockenvorrichtung (Vakuumtrockenapp. G. m. b. H.) 931*.
Valeriansäure, aktive, Drehungsvermögen (Guye u. Aston) 716. — Elektrolyse (Petersen) 1191.
Vanadin (Eichengrün) 144. — Vork. in d. Pflanzen (Demarçay) 400; im luxemburg'schen Hochofenbetriebe (Blum) 1155.
Vanadinpentoxyd als Entwickler (Merck) 684.
Vanadinsäure, Darst. (Pope) 56.
Vanillin (Farbenfabriken) 742*. — B. in der Vanillefrucht (Busse) 557. — Bildung und Nachweis in den Kartoffelschalen (Bräutigam) 728. — Darst. (Geigy u. Co.) 523*. — in Essigessenz (Frobenius) 1232. — in Weinessig (Stocky) 1170.
Vanillinmethyläther (Pschorr u. Sumuleanu) 121.
Vanillinsäure, Acidimetrie (Imbert und Astruc) 370.
Vegetationsversuche in Töpfen (Ulbricht) 862.
Vellolin (Eichengrün) 144.
Veraschungsapp. (Tucker) 822.
Veratralmethylphenylpyrazolon (Tambor u. Licinski) 978.
Veratrol, Tetrahalogenderivate (Cousin) 189.
Verbenaöl (Kerschbaum) 1024.
Verbenon (Kerschbaum) 1024.
Verbenonsemicarbazon (Kerschbaum) 1024.
Verbindung $C_3H_6O_3$ (Baeyer und Villiger) 296.
Verbindung $C_6H_6Cl_4O$ (Scholl und Nörr) 850.
Verbindung $C_6H_8N_4O_4$ aus Acetylmethylnitrolsäure (Steffens) 18.
Verbindung $C_6H_9N_3O_4$ (Traube und Lorenz) 27.
Verbindung $C_6H_6Br_4$ (Lapworth u. Chapman) 766.
Verbindung $C_8H_7NO_3$ (Minunni) 339.
Verbindung $C_9H_{10}OCl_2$ (Auwers u. v. Erggelet) 334.
Verbindung $C_{10}H_{12}$ (Weber) 861.
Verbindung $C_{10}H_{14}NO$ (Genvresse) 1022.
Verbindung $C_{11}H_{10}Br_4O_3$ (Bignami u. Testoni) 976.
Verbindung $C_{11}H_{11}NO_5$ (Troeger) 258.
Verbindung $(C_{11}H_{12}ON_2).HgBr_2.HBr$ (Ville u. Astre) 1295.
Verbindung $(C_{11}H_{12}ON_2).HgJ_2.HJ$ (Ville u. Astre) 1295.
Verbindung $C_{12}H_{10}N_2O_2$ (Minunni u. Carta-Satta) 334.
Verbindung $C_{12}H_{12}BrNO_4$ (Wulf) 1030.
Verbindung $C_{13}H_{19}O_4N_3$ (Tingle) 905.
Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O$ (Minunni u. Carta-Satta) 335.
Verbindung $C_{14}H_{17}O_6N_3$ (Baur-Thurgau u. Bischler) 287.
Verbindung $C_{14}H_{18}O_4N_2$ (Freund u. Preufs) 610.
Verbindung $C_{14}H_{19}O_4N_2J$ (Freund u. Preufs) 610.
Verbindung $C_{14}H_{23}BrO$ (Wallach) 194.
Verbindung $C_{17}H_{20}O_6$ (Gilbody, Perkin jun. u. Yates) 1293.
Verbindung $C_{17}H_{15}NO$ (Minunni) 336.

erbindung $C_{17}H_{18}N_2O_2$ (Minunni) 335. 336.
erbindung $C_{18}H_{16}N_2O_5$ (Troeger) 257.
erbindung $C_{19}H_{18}O_4$ (Gilbody, Perkin jun. u. Yates) 1292.
erbindung $C_{19}H_{19}NO_7$ (Widman) 424.
erbindung $C_{20}H_{38}ON_2$ (Kishner) 654.
erbindung $C_{26}H_{36}O$ (Baur-Thurgau und Bischler) 286.
erbindung $C_{28}H_{21}ON$ (Ullmann u. Naef) 980.
erbindung $C_{28}H_{24}N_2O$ (Japp u. Moir) 202.
erbindung $C_{30}H_{36}O_{12}$ (Weber) 861.
erbindung $C_{34}H_{30}N_2O_3$ (Klobb) 1289.
erbindung $C_{44}H_{41}O_7N$ (Coen) 726.
erbindung, gelbe, NH_3SO_2 (Schumann) 500.
erbindung $NJ_3.3NH_3$ u. $NJ_3.NH_3$ (Hugot) 650.
erbindung, rote, $(NH_3)_2SO_2$ (Schumann) 500.
erbindungswärme v. Legierungen (Galt) 896.
erbrennungswärme leicht flüchtiger Fll., Best. (Berthelot u. Delépine) 1058.
erdampfapparat (Witkowicz) 493*.
erdampfapparate (Schoof) 1117*.
erdampfer (Portemont) 75*.
erdauung. Einfl. der Galle (Zuntz und Ussow) 1135.
erdauungskanal, Erregbarkeit d. Mucosa (Walter; Bruno) 916.
erdünnungsgesetz (Bancroft) 274.
erflüchtigen verdampfbarer Stoffe (Transportabler Dampfentwickler) 1118*.
erflüssigung, umkehrbare (Tsvett) 1193.
erkäsungsfähigkeit erhitzter Milch (Klein u. Kirsten) 1169. 1170. 1282.
erkettungen (Bischoff) 1016. 1017. 1281. 1283. 1284. 1285. 1286. 1287.
erkocher (Heckmann) 525*.
erkokungsapparat (Bowing) 1147*.
erpackungskörper (Horst) 839*.
erseifung in org. Lösungsmitteln (Cajola u. Cappellini) 955.
erseifungsprozefs, Theorie (Lewkowitsch) 402.
erseifungszahl, innere (Fahrion) 232.
ersilbern von Eisen etc. (Soc. anon. Le Ferro-Nickel) 931*.
ersuchsstation auf Hawaii, Thätigkeit (Maxwell) 357.
estanit (Weibull) 780.
etiveröl (Schimmel & Co.) 907.
iciaarten, Blausäuregehalt (Bruyning jr. u. Van Haarst) 208.
idalschwarz (Ris) 852. — Färben (Hölken u. Co.) 840*.
iehfutter aus Rübenköpfen u. -blättern (Wüstenhagen) 159*.
igoral (Eichengrün) 145.
iktoriablau B (Reverdin) 1312.
inyläthylsulfid (Strömholm) 957.
Vinylamin (Marckwald) 851. — der Campherguppe (Duden u. Macintyre) 664.
Vinyldiacetonalkamin (Chem. Fabrik auf Aktien) 1082*.
Vinylidenoxaltoluid (v. Pechmann u. Ansel) 764.
Vinylidenoxanilid (v. Pechmann u. Ansel) 764. 1276.
Vinylidenoxaniliddicarbonsäure (v. Pechmann u. Ansel) 764.
Violursäure, Dissociationswärme (Abegg) 534. 842.
Viskose (Seidel) 442. — Fäden, Bogen, Films etc. (Stearn) 1148*.
Viskosimeter (Wischin) 1121.
Viskositätsbestimmung kleiner Ölmengen (Gans) 491.
Vitexin (Perkin) 669.
Vogelblut (Leusden) 487.
Vorlagen, Druckausgleich (Berlin-Anhaltische Maschinenbauanstalt) 838*.
Vorlesungsvers. z. Gesetz der multipl. Proportionen (Emich u. Dörner) 579.

Wachstuch, Lack (Wood) 1256*.
Wärme, spez., Beziehung z. Atomgewicht (Tilden) 1059; v. Metallen (Tilden) 1059.
Wärmeleitfähigkeit, Änderung beim Schmelzen (Van Aubel) 162.
Wagogogift (Brieger) 510.
Walke (Klug u. Wolff) 158*.
Wartaröl (Schimmel u. Co.) 907.
Waschapp. (Gautier) 794.
Waschen v. Textilstoffen (Halbach) 383*.
Waschmittel f. lithograph. Steine (Curwen u. Herbert) 698*.
Wasser, Analyse behufs Enthärtung (Verbiese) 874. — Best. d. Kieselsäure (Salvadori und Pellini) 834. — Erstarrung (Bordas) 841. — d. Grotten von Santa Cesaria (Biginelli) 873. — welches HCl und Phenol enthält, Gefrierpunktskurve (Emery u. Cameron) 1060. — Kompressibilität (Hulett) 1122. — Konst. (Witt) 946. — Nachw. v. salpetriger S. (Mennicke) 783; von Salpetersäure (Utz) 875. — Reinigung (Rotten) 930*; durch Halogene (Malméjac) 1167. — d. Salinen von Salsomaggiore (Nasini u. Anderlini) 1239. — Schöpfen aus beliebiger Tiefe (Müller) 1172.
Wasserdestillation (Marek) 386.
Wasserdichtmachen (Dopp sen.) 1255*.
Wassergas (Ges. f. Linde's Eismaschinen) 1005*. — Darst. (Dellwik) 157*. — Technik (van Breukeleveen und ter Horst) 752.
Wasserreinigungsapparat (Hönig) 384*.
Wasserstoff, Best. durch Verbrennung mit CuO (Mabery und Clymer) 1139. — D. (Rayleigh) 1198. — Effusionsgeschwindig-

keit (Donnan) 1196. — mafsanalytische Best. (Colson) 533.
Wasserstoffatome, Beweglichkeit in den Sulfonen (Katz) 1123.
Wasserstoffsuperoxyd, Anwendung in der quantitativen Analyse (Friedheim und Brühl) 315. — B. bei direkter Oxydation (Engler) 1154. — Darst. (de Forcrand) 277. — Dielektrizitätskonstante (Cavert) 845. — Einw. auf Baryt (de Forcrand) 845. — Gehaltsbest. (Cormimboeuf) 64. — jodometr. Best. (Rupp) 875. — Neutralisationswärme (de Forcrand) 1259. — Platinkatalyse und chemische Dynamik (Bredig u. v. Berneck) 323. — Titration (Demichel) 225. — Wertbest. (Grützner) 435.
Weidenrinde, neues Glucosid (Jowett) 1224.
Wein, Beiträge zur Chemie (Ripper) 436. — Best. der SO_2 (Rocques) 928.
Weinäpfelsäure (Ordonneau) 327.
Weinanalyse (Ripper) 436.
Weine, Best. des Extraktes (Wolff) 1109. — stumm gemachte (Wolff) 1109. — Umschlagen (Wortmann) 1311.
Weinklärmittel (Mansfeld) 565.
Weinsäure, Acidität (Astruc) 514. — komplexe Salze (Rosenheim und Itzig) 170. 802.
Weinsäureester, Einwirkg. von Äthyljodid (Bucher) 404.
Weinsaure Salze (Schlossberg) 1069.
Weinstatistik für Deutschland 150.
Weinstein, künstlicher (Baudran) 963. — roher, Best. des Calciummalats (Ordonneau) 328.
Weinstock, Chlorose (Curtel) 1133.
Weifsmetall, Analyse (Nissenson) 64.
Weizen, chem. Veränderung beim Schimmeln (Dietrich) 683. — Veränderung beim Schimmeln (Scherpe) 986.
Whewellit von Brüx (Becke) 219.
Wiesen, Düngung (Nessler) 359.
Winderhitzer (Vorbach) 934*; (Schäfer) 1143*.
Wirbeltierblut, mikrokrystallinisches Verhalten (Kobert) 773.
Wismut, Best. (Gaebler) 877. — Sulfate (Adie) 166. — Trennung v. Blei (Clark) 629.
Wismutbrechweinstein (Baudran) 964.
Wismutoxydul (Schneider) 245.
Wismutsalze, kryst., Darst. (de Schulten) 755.
Wismutsubgallat, Prüfung (Dietze) 999.
Wismutsulfür (Schneider) 245.
Wismutweinsäure (Baudran) 964.
Wolfram, Darst. unter Anwendung fl. Luft (Stavenhagen) 101. — Oxydationswärme (Delépine u. Hallopeau) 100. — Trennung von Mo (Ibbotson u. Brearley) 490.
Wolframate, alkalische, Analyse (Hallopeau) 279.
Wolframbronzen (Hallopeau) 279.
Wolframdiphosphid (Defacqz) 1013.
Wolframpulver, Analyse (Ibbotson und Brearley) 266.
Wolframverbindungen (Ibbotson u. Brearley) 266.
Wolframweinsäure (Rosenheim und Itzig) 802.
Wollblau (Reverdin) 1047.
Wolle (Flick) 153; (Grandmougin u. Bourry) 154. — Entkletten (Roussel u. Lefebvre) 1149*. — spez. Wärme (Fleury) 680.
Wollene Stückware, zweifarbige u. Kreponeffekte (Cassella u. Co.) 1254*.
Wollfett, Gewinnung (Herbig) 1251. — Verarbeitung (Schmidt) 1007*.
Wollgrün BS (Reverdin) 1311.
Wollhutfärberei (Wagner) 439.
Wollschmelze (Klug u. Wolff) 158*.
Wollwäschereien, Verwertung der Abfallprodd. (Herbig) 1251.
Würzekochprozefs, Furfurolbildung (Windisch) 235.
Wulfenit v. Sarrabus (Tacconi) 779.
Wurfgitter (Dreyfus) 934*.
Wurst, Grauwerden (Meyer) 512.
Wurzelausscheidungen (Czapek) 364.
Wurzelknöllchen der Leguminosen (Dawson) 773.
Wyeth-Beef-Juice (Eichengrün) 145.

Xanthin, Synthese (Traube) 1272.
Xanthine, alkylierte, elektrolytische Reduktion (Boehringer u. Söhne) 1175*.
Xanthogensäureäther, Verseifung (Bourgeois) 258.
Xanthogensäureester (Tschugaeff) 126.
Xanthopurpurinsulfosäure (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1178*.
Xanthorhamnin (Tanret) 251.
Xylenol (Bischoff) 1283. — Einwirkg. v. Chloroform und Alkali (Auwers und v. Erggelet) 334. — Heptabromderiv. (Auwers und Burrows) 41. — Pentabromid (Auwers u. Hampe) 38. — Pentabromderiv. (Auwers u. v. Erggelet) 39.
Xylenolmethyläther (Moschner) 862.
Xylenoxybuttersäure (Bischoff) 1283.
Xylenoxyisobuttersäure (Bischoff) 1283.
Xylenoxyisovaleriansäure (Bischoff) 1283.
Xylenoxypropionsäure (Bischoff) 1283.
Xylidin, Trennung d. Isomeren (Hodgkinson u. Limpach) 331.
Xylidine, Methylierung (E. Fischer und Windaus) 541.
Xylol (Klages u. Liecke) 1125. — Brechungsvermögen (Perkin) 797. — Jodoso-, Jodo- u. Jodiniumverbb. (Willgerodt u. Howells) 972. — Oberflächenspannung (Dutoit u. Friderich) 538.
Xylolazochlorphenylendiamin (Cohn und Fischer) 1274.

Xyloldibromid (Pellegrin) 175.
Xylonsäurelakton (Clowes und Tollens) 453.
Xylose (Bey) 803. — aus Traganth (Widtsoe u. Tollens) 405.
Xylosebenzylphenylhydrazon (Ruff u. Ollendorff) 19.
Xylosebromphenylosazon (Neuberg) 106.
Xylosephenylosazon (Neuberg) 105.
Xylylaldehyd (Sommer) 1093.
Xylylalkohol (Sommer) 1093.
Xylylallylharnstoff (Menne) 806.
Xylylamin (Sommer) 1093.
Xylylcyanid (Sommer) 1093.
Xylylenbromid, Einw. von Triäthylphosphin (Partheil u. Gronover) 660.
Xylylenmethylenmerkaptale (Koetz) 854.
Xylylensulfhydrate (Koetz) 854.
Xylylentriäthylphosphoniumbromid (Partheil u. Gronover) 660.
Xylylhydroxylamin (Bamberger u. Tschirner) 971; (Bamberger u. Baum) 971.
Xylylpropylenharnstoff (Menne) 806.
Xylyltolyljodinium (Willgerodt u. Howells) 973.

Ytterbiumchlorid (du Bois u. Liebknecht) 94.
Yttria, reine, Darst. (Muthmann u. Böhm) 397.
Yttrium, Best. d. spez. Gew. (Meyer) 93. — mikrochem. Unters. (Pozzi-Escott u. Couquet) 1199.
Yttriumchlorid (du Bois u. Liebknecht) 94.

Zellenschmelzarbeiten (Pfister) 837*.
Zellmembrane bei Mosen (Czapek) 1031.
Zellstoffablaugen, Verbrennung (Dorenfeldt) 636*.
Zentrifugalrührer, modifizierter (Witt) 1.
Zeolithe v. Island (v. Jeremejew) 921.
Ziegel, Brennofen (Erfurt u. Sohn) 837*.
Ziegelofen (Hertrampf) 837*.
Zimmtaldehyd (Lewin) 104.
Zimmtalkohol (Labbé) 258.
Zimmtsäure (Labbé) 258.
Zimmtsäurealdehyd, Oxydation d. Phenylhydrazons (Minunni u. Ortoleva) 338.
Zimmtsäureester von substituierten Kresolen (Kalle & Co.) 1086*.
Zinckenit (Guillemain) 57.
Zink, Gewinnung aus Laugen (Hoepfner) 528*. — Krystallographie (Termier) 1262. — Ofen z. Destillieren (Francisci) 792*. — technische Best. (Low) 1140.
Zinkborat (Ouvrard) 582.
Zinkhydroxyd, Gleichgewicht mit einer Säure u. NH_3 (Herz) 649. 1009.
Zinklaktat (Berthelot u. Delépine) 168.
Zinkoxyd, Verh. bei hohen Temperaturen (Schüpphaus) 97.
Zinkoxydpaste (Schneider u. Becker) 356.
Zinkplatte zum Drucken (Société d'Edition etc.) 1151*.
Zinkschwamm, Natur (Förster u Günther) 146.
Zinkselenid (Fonces-Diacon) 948.
Zinksulfat, Verh. in d. Clarkzelle (Barnes) 747.
Zinn, Doppelhaloide, mit d. aliphatischen Aminen u. mit Tetramethylammonium (Cook) 281; mit organ. Basen (Richardson u. Adams) 282. — Hydrolyse einiger Chlorverbb. (Kohlrausch) 1190. — physikalisch-chem. Studien (Cohen u. Van Eijk) 389.
Zinnchlorid, wässerige Lsg. (v. Kowalevsky) 503.
Zinnchlorür, Ammoniummolybdat als empfindliches Reagens (Longstaff) 226.
Zinnoxyd, kolloidales, Absorption v. HCl u. KCl (van Bemmelen u. Klobbie) 648.
Zinnverbindungen, asymmetrische, optisch aktive (Pope u. Peachey) 654.
Zinnvergiftung (Günther) 512.
Zinol (Eichengrün) 145.
Zirkonium, Best. d. spez. Gew. (Meyer) 93.
Zirkulationstrockenkanal (Burkhardt) 1118*.
Zucker, Best. mit dem Eintauchrefraktometer (Grober) 626; in Glycerinseifen (Freyer) 693; im Harn v. Diabetikern (Patein u. Dufau) 69. 229; im Harn (Schoorl) 318. — Bildung in der Leber (Seegen) 1135. — diuretische Wrkgg. u. osmotische Eigenschaften (Hédon und Arrous) 52. — Erkennung u. Reindarst. (Ruff) 1038. — Löslichkeit in Lsgg. v. Nichtzucker (Schukow) 1044. — Nachw. im Harn, Fehlerquelle (Eury) 373; kleiner Mengen im Harn (Eschbaum) 1039. — als Nährstoff (Strohmer) 1232. — reduzierende, Best. (Chapelle) 878. 1108; mit d. Zentrifuge (Chapelle) 694. — reduzierender u. invertierbarer, in d. Maisstengeln (Istrati u. Oettinger) 43. — Reindarst. u. Trennung (Ruff u. Ollendorff) 19. — Resorption (Hédon) 558. — vereinfachte Best. nach Allihn (Katz) 520. — Zurückführung in d. Hauptsaft (Schulze) 1051*.
Zuckerarten, schwer vergärbare (Bendix) 1136.
Zuckercouleuren, Farbstoffe, Nachweis (Schweitzer) 491.
Zuckerfabrikabwässer, Reinigung (Hönig) 149.
Zuckerfabrikation, bakteriologische Studien (Laxa) 1298. — Verwendung von HF (Verbiese) 632.
Zuckerformkasten (Fuchs) 237*.
Zuckerkrystalle, Abscheiden (Zycienski, Karnicki u. Cohn) 1051*. Sortierungen innerhalb einer Fl. (Bock) 160*.
Zuckerlösungen, Entfärben durch Zn und SO_2 (Boot) 697*. — Löslichkeit v. Ca-,

Fe- u. Cu-Salzen (Stolle) 1044. — Vol. vor u. nach der Gärung (Stern) 1045. — Schutz vor Zers. durch Formaldehyd (Schott) 1249.
Zuckerprodukte, Klärung für die Analyse (Weisberg) 683.
Zuckerrohr (Maxwell) 357.
Zuckerrübe, Bakteriose (Stift) 234. — Dextrose u. Lävulose in den Blättern (Lindet) 991. — Gehalt an N u. Mineralstoffen (Schneidewind) 989.
Zuckersäfte, Reinigung durch Carbide (Rivière) 237*. — Sättigung mit Kohlensäure (Schwager) 1051*.
Zuckersirupe, Analyse (Miller u. Potts) 485.
Zündhölzer, Herst. (Fog und Kirschner) 1150*. — Imprägnieren (Fog u. Kirschner) 237*.
Zündholzmasse (Gans) 494*; (Kastner) 494*.
Zylindertrockenapp. (Ungnad) 1118*.
Zymase, biolog. Bedeutung für die Hefe (Lindner) 1033.

Register der Patentnummern.

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
103 440	838	105 201	320	105 432	447	105 666	319
103 850	75	105 202	379	105 433	380	105 668	158
103 867	160	105 203	158	105 434	237	105 669	159
103 995	160	105 204	158	105 435	75	105 671	881
104 104	526	105 205	80	105 490	639	105 672	495
104 324	236	105 207	384	105 495	272	105 691	159
104 476	75	105 208	237	105 497	882	105 692	492
104 491	383	105 223	157	105 498	739	105 704	79
104 617	156	105 224	157	105 499	272	105 705	384
104 628	638	105 225	447	105 500	383	105 706	492
104 629	159	105 240	270	105 501	79	105 711	383
104 688	492	105 241	79	105 502	80	105 722	446
104 753	79	105 242	704	105 511	157	105 733	447
104 756	160	105 243	696	105 514	158	105 734	79
104 790	447	105 255	157	105 515	158	105 735	382
104 792	447	105 256	156	105 516	446	105 736	382
104 829	527	105 280	75	105 517	156	105 737	383
104 846	75	105 281	528	105 522	446	105 747	383
104 849	383	105 282	77	105 523	446	105 781	383
104 856	445	105 284	159	105 563	638	105 783	383
104 858	527	105 286	157	105 565	697	105 796	496
104 865	236	105 287	447	105 566	494	105 797	496
104 874	448	105 290	77	105 567	320	105 798	523
104 951	76	105 295	78	105 568	79	105 799	491
104 952	156	105 298	78	105 569	381	105 800	383
104 954	76	105 299	384	105 570	158	105 816	156
104 955	526	105 317	76	105 571	493	105 817	156
104 958	75	105 318	78	105 572	384	105 822	445
104 960	76	105 319	379	105 573	160	105 823	492
105 027	384	105 320	237	105 582	158	105 831	1142
105 047	160	105 327	447	105 593	883	105 833	495
105 060	80	105 328	448	105 596	76	105 834	444
105 061	494	105 344	160	105 612	384	105 841	384
105 077	447	105 345	270	105 616	493	105 843	445
105 100	76	105 346	271	105 624	790	105 847	445
105 102	238	105 347	272	105 625	697	105 849	384
105 103	239	105 348	382	105 626	492	105 850	492
105 104	75	105 349	380	105 627	882	105 851	493
105 105	239	105 350	159	105 628	882	105 854	493
105 106	80	105 351	159	105 630	494	105 857	445
105 107	159	105 352	494	105 631	80	105 860	493
105 108	76	105 362	157	105 632	881	105 862	498
105 119	156	105 385	446	105 633	882	105 864	448
105 143	77	105 386	78	105 634	881	105 866	524
105 144	528	105 387	156	105 635	158	105 867	494
105 145	77	105 388	80	105 636	448	105 869	494
105 146	159	105 389	78	105 637	491	105 870	524
105 172	157	105 390	379	105 638	80	105 871	525
105 195	492	105 391	160	105 639	237	105 873	888
105 196	157	105 408	447	105 645	447	105 876	445
105 197	237	105 410	447	105 652	446	105 877	495
105 198	240	105 412	446	105 660	446	105 879	525
105 199	240	105 430	498	105 663	159	105 888	882
105 200	495	105 431	790	105 667	882	105 916	525

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
105 917	493	106 084	637	106 493	1083	106 716	636
105 918	638	106 092	697	106 494	883	106 717	931
105 919	448	106 093	698	106 495	1083	106 718	1085
105 920	448	106 095	698	106 496	1084	106 719	702
105 923	446	106 098	637	106 497	741	106 720	703
105 924	383	106 099	637	106 498	575	106 721	703
105 926	383	106 101	637	106 499	931	106 722	704
105 951	526	106 118	525	106 500	741	106 723	699
105 955	493	106 119	696	106 501	883	106 724	704
105 957	638	106 120	640	106 502	885	106 725	704
105 959	448	106 121	697	106 503	1084	106 726	526
106 016	882	106 122	697	106 504	741	106 727	640
106 017	882	106 201	839	106 505	742	106 728	790
106 018	882	106 218	930	106 506	885	106 729	1007
106 019	637	106 219	930	106 507	525	106 730	1007
106 020	638	106 226	792	106 508	742	106 731	881
106 021	636	106 227	740	106 509	1085	106 732	930
106 022	635	106 228	525	106 510	742	106 733	888
106 023	636	106 229	526	106 511	742	106 734	888
106 024	528	106 230	701	106 512	576	106 762	527
106 025	526	106 231	527	106 513	886	106 764	838
106 027	526	106 232	527	106 514	527	106 765	1005
106 029	700	106 233	527	106 515	935	106 768	837
106 030	700	106 234	527	106 516	696	106 796	838
106 031	494	106 235	640	106 517	1148	106 823	744
106 032	699	106 236	697	106 518	889	106 824	639
106 033	880	106 237	697	106 519	575	106 826	881
106 034	739	106 238	881	106 520	575	106 846	638
106 035	699	106 263	638	106 521	881	106 864	640
106 036	701	106 264	838	106 525	1051	106 954	881
106 037	840	106 265	638	106 553	638	106 958	840
106 038	699	106 286	637	106 555	638	106 959	1004
106 039	701	106 289	637	106 575	790	106 960	838
106 040	448	106 291	637	106 576	698	106 961	1085
106 041	639	106 293	640	106 578	837	106 962	636
106 042	639	106 307	528	106 579	887	106 963	1086
106 043	639	106 334	698	106 581	1051	106 964	700
106 044	526	106 335	698	106 590	698	106 965	640
106 045	528	106 342	698	106 593	698	106 966	575
106 046	528	106 349	790	106 594	698	106 967	837
106 047	528	106 350	526	106 596	698	106 968	790
106 048	575	106 351	526	106 598	699	106 970	882
106 049	527	106 352	790	106 600	699	106 985	791
106 050	575	106 359	639	106 612	790	107 045	888
106 051	637	106 360	640	106 685	528	107 046	838
106 052	527	106 446	699	106 686	528	107 047	838
106 053	881	106 450	528	106 689	881	107 048	839
106 054	696	106 452	792	106 703	930	107 061	880
106 055	697	106 467	839	106 704	1117	107 092	930
106 056	881	106 468	639	106 705	931	107 093	1052
106 057	888	106 484	930	106 708	699	107 094	885
106 058	525	106 486	1051	106 709	1052	107 095	886
106 073	638	106 487	882	106 710	1004	107 096	1086
106 074	638	106 488	1008	106 711	527	107 097	791
106 075	638	106 489	882	106 712	885	107 100	930
106 076	638	106 490	640	106 713	929	107 109	839
106 077	638	106 491	838	106 714	790	107 113	840
106 078	637	106 492	1081	106 715	1120	107 115	930

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
107 125	929	107 503	931	107 730	1180	108 031	1006
107 133	929	107 504	929	107 731	1055	108 040	1118
107 177	934	107 505	1110	107 732	1007	108 052	1008
107 178	792	107 506	932	107 733	1004	108 053	1008
107 198	839	107 507	1087	107 734	1113	108 063	1150
107 219	1117	107 508	1087	107 735	930	108 064	1112
107 220	1117	107 509	1087	107 736	932	108 065	1118
107 221	838	107 510	1088	107 737	1008	108 067	1147
107 222	840	107 511	935	107 738	1118	108 074	933
107 223	839	107 512	935	107 739	1118	108 075	1086
107 224	744	107 513	932	107 775	1005	108 076	1147
107 225	1086	107 514	932	107 776	1051	108 086	936
107 226	931	107 515	932	107 777	1005	108 107	1053
107 227	886	107 516	1054	107 780	1006	108 108	1053
107 228	887	107 517	1055	107 782	1147	108 127	1152
107 229	888	107 518	1053	107 784	1005	108 128	1056
107 230	1086	107 519	1053	107 785	1006	108 129	1079
107 231	792	107 520	1053	107 788	936	108 130	1115
107 232	791	107 521	1055	107 805	936	108 132	1147
107 233	887	107 522	1004	107 808	1004	108 138	1053
107 234	792	107 525	932	107 818	1117	108 142	934
107 235	931	107 526	934	107 820	1117	108 152	1115
107 237	840	107 527	1007	107 855	1004	108 153	933
107 238	881	107 528	1007	107 859	1051	108 154	1148
107 239	840	107 529	1008	107 860	1006	108 155	1150
107 241	839	107 531	1052	107 862	936	108 158	1005
107 242	791	107 532	1051	107 864	1118	108 159	1005
107 243	791	107 574	1006	107 866	1004	108 164	1052
107 244	791	107 575	1006	107 867	929	108 165	1116
107 245	839	107 577	1006	107 868	934	108 166	1116
107 246	792	107 587	1144	107 869	1149	108 167	933
107 247	792	107 588	936	107 870	1008	108 197	1005
107 248	931	107 590	1117	107 872	1008	108 198	1147
107 249	881	107 608	1051	107 873	1008	108 215	1056
107 250	882	107 611	936	107 914	1117	108 220	1051
107 251	930	107 612	936	107 915	1117	108 221	1145
107 263	880	107 618	1004	107 917	932	108 223	1081
107 296	933	107 624	930	107 918	1114	108 225	1053
107 331	1006	107 625	934	107 919	935	108 227	934
107 334	1006	107 626	1180	107 920	930	108 231	1053
107 335	1116	107 637	1088	107 921	933	108 241	1116
107 338	837	107 639	1052	107 923	1052	108 244	1006
107 359	838	107 640	1052	107 935	1005	108 245	1145
107 360	838	107 699	934	107 936	1147	108 246	1003
107 361	936	107 700	934	107 945	936	108 250	1117
107 371	1004	107 714	1117	107 946	936	108 252	1151
107 372	1007	107 717	1052	107 947	936	108 254	934
107 376	839	107 718	1112	107 959	1004	108 255	936
107 378	1052	107 719	1113	107 971	1056	108 256	1148
107 379	840	107 720	1113	107 980	1051	108 260	1147
107 380	1052	107 721	1177	107 982	1149	108 262	1144
107 435	931	107 722	1113	107 983	929	108 266	1080
107 487	1004	107 723	1142	107 984	930	108 273	1080
107 498	888	107 724	934	107 995	1120	108 274	1081
107 499	1150	107 725	932	107 996	1056	108 307	1053
107 500	1008	107 726	932	108 009	1003	108 317	1081
107 501	1087	107 727	932	108 027	1114	108 323	934
107 502	935	107 729	1055	108 028	933	108 325	1006

Nr. Seite	Nr. Seite	Nr. Seite	Nr. Seite
108 333—1118	108 454—1147	108 635—1148	108 902—1143
108 334—1150	108 459—1178	108 640—1145	108 903—1119
108 335—1177	108 463—1142	108 650—1254	108 904—1179
108 336—1146	108 469—1146	108 658—1254	108 921—1151
108 337—1144	108 470—1148	108 671—1149	108 930—1142
108 339—1118	108 475—1254	108 681—1144	108 942—1151
108 340—1149	108 481—1148	108 688—1145	108 945—1256
108 341—1007	108 496—1183	108 689—1145	108 946—1152
108 342—1178	108 497—1183	108 704—1148	108 964—1151
108 343—1051	108 500—1143	108 706—1212	108 971—1120
108 346—1181	108 504—1254	108 707—1150	108 972—1152
108 347—1181	108 506—1151	108 708—1150	108 973—1148
108 362—1181	108 510—1152	108 714—1254	108 984—1117
108 363—1256	108 511—1149	108 722—1255	109 007—1148
108 364—1007	108 516—1119	108 723—1255	109 016—1151
108 376—1120	108 517—1118	108 724—1117	109 050—1147
108 378—1147	108 532—1120	108 765—1255	109 052—1256
108 379—1147	108 546—1183	108 779—1255	109 053—1119
108 390—1118	108 548—1152	108 780—1147	109 054—1150
108 399—1142	108 549—1178	108 781—1147	109 063—1215
108 400—1144	108 550—1184	108 784—1117	109 069—1152
108 401—1149	108 551—1184	108 788—1147	109 077—1119
108 402—1150	108 552—1184	108 789—1256	109 101—1144
108 403—1150	108 553—1149	108 817—1120	109 148—1256
108 411—1118	108 554—1148	108 835—1143	109 150—1216
108 413—1118	108 577—1176	108 836—1213	109 151—1143
108 414—1182	108 578—1179	108 837—1214	109 152—1143
108 415—1182	108 593—1119	108 838—1176	109 161—1216
108 419—1183	108 594—1148	108 839—1145	109 182—1118
108 420—1183	108 595—1144	108 847—1255	109 196—1145
108 427—1175	108 596—1142	108 848—1214	109 200—1150
108 428—1152	108 598—1118	108 865—1145	109 201—1256
108 430—1147	108 599—1152	108 873—1215	109 260—1256
108 445— 934	108 600—1146	108 880—1150	109 261—1216
108 446—1120	108 631—1146	108 881—1255	109 273—1254
108 447—1117	108 632—1151	108 882—1255	109 304—1151
108 448—1151	108 633—1256	108 894—1118	109 323—1149
108 449—1117	108 634—1212	108 900—1143	109 362—1145

Statistik der Referate.

Nach Umfang nach Kolumnen. 1900. I.

Nummer	Apparate	Allgemeine und physikal. Chemie	Anorgan. Chemie	Organische Chemie	Physiol. Chemie	Gärungschemie und Bakteriologie	Hygiene und Nahrungsmittelchem.	Medizinische Chemie	Pharmaz. Chemie	Agrikulturchemie	Mineralog. und geolog. Chemie	Analyt. Chemie	Technische Chemie	Bibliographie	Patente	Summe
							K o l u m n e n									
1	2,0	6,6	—	33,9	8,8	3,7	—	—	—	—	4,4	13,4	—	0,9	6,3	5 Bog.
2	3,8	4,2	12,4	41,6	—	—	—	—	3,3	—	—	—	9,4	—	5,3	5 „
3	—	3,1	3,1	39,3	5,1	2,8	—	—	2,2	—	7,9	9,6	2,4	—	4,5	5 „
4	1,4	1,8	3,1	14,8	1,0	—	1,8	0,8	—	—	—	2,3	0,8	1,2	3,0	2 „
5	—	3,6	3,4	25,0	2,3	1,0	1,2	—	—	—	5,8	3,7	—	—	2,0	3 „
6	—	4,6	—	27,1	1,1	—	—	—	3,4	8,4	3,8	8,8	—	0,8	6,0	4 „
7	2,4	5,5	9,4	25,7	—	2,8	—	—	—	2,8	—	4,2	6,5	—	4,7	4 „
8	—	3,8	1,4	25,8	3,5	—	—	—	—	—	2,6	5,7	—	—	5,2	3 „
9	—	3,0	4,5	3,4	—	2,5	2,5	—	—	—	—	9,6	—	0,6	5,9	2 „
10	—	5,5	—	22,4	3,5	2,7	3,5	—	—	—	4,8	3,0	—	0,7	1,9	3 „
11	—	3,5	4,5	31,0	—	—	—	2,8	2,8	—	4,0	5,8	3,8	—	5,8	4 „
12	—	8,7	3,6	21,4	3,1	2,4	3,6	—	1,7	2,0	1,2	6,3	—	1,4	8,6	4 „
13	1,1	4,5	2,6	14,0	3,3	1,7	1,4	—	—	—	—	3,0	—	1,2	7,2	2½ „
14	—	6,7	4,3	17,0	3,3	3,0	—	—	—	—	6,3	2,6	1,8	—	3,0	3 „
15	3,0	4,5	—	20,7	5,3	—	2,0	1,6	—	2,7	—	2,8	—	1.3	4,1	3 „
16	—	1,1	4,8	22,2	2,5	—	—	—	1,1	—	2,1	5,2	—	—	9,0	3 „
17	3,6	7,6	—	14,8	2,6	2,1	—	—	—	—	3,0	6,3	—	—	8,0	3 „
18	—	7,9	5,8	32,0	—	—	5,0	—	—	8,8	—	6,2	—	1,0	5,3	4½ „
19	—	—	4,6	17,8	1,6	2,4	—	2,2	—	—	—	3,0	8,8	1,4	6,2	3 „
20	—	6,2	—	13,1	—	—	—	—	—	—	3,2	—	—	—	9,5	2 „
21	—	—	3,7	11,1	—	—	—	—	—	—	—	6,2	—	—	11,0	2 „
22	1,5	—	—	10,7	2,8	2,7	—	—	—	—	—	3,2	—	0,7	10,4	2 „
23	—	—	2,6	11,2	—	—	5,5	—	—	—	—	—	2,9	—	9,8	2 „
24	3,8	9,0	3,7	6,5	—	—	—	—	4,1	—	—	—	—	—	4,9	2 „
25	—	—	—	11,7	1,3	1,4	1,9	—	—	3,9	2,9	9,2	3,7	—	4,0	2½ „
26	—	2,3	3,5	34,4	0,7	1,5	0,7	0,6	0,9	0,8	5,6	3,6	1,4	—	—	3½ „
Sa. Kol.	22,6	103,7	81,0	548,6	51,8	32,7	29,1	8,0	19,5	29,4	57,6	123,7	41,5	11,2	151,6	82 Bg.

Statistik der Referate.

Nach Zahl. 1900. I.

Nummer.	Apparate.	Allgemeine und physikal. Chemie.	Anorgan. Chemie	Organische Chemie.	Physiol. Chemie.	Gärungschemie und Bakteriologie.	Hygiene und Nahrungsmittelchem.	Medizinische Chemie.	Pharmaz. Chemie.	Agrikulturchemie.	Mineralog. und geolog. Chemie	Analyt. Chemie.	Technische Chemie.	Bibliographie.	Patente.	Summe.
1	2	14	—	33	29	7	—	—	—	—	6	37	—	15	37	180
2	4	10	31	60	—	—	—	—	5	—	—	—	23	—	40	173
3	—	7	7	59	13	5	—	—	5	—	10	20	5	—	13	144
4	3	6	7	25	1	—	5	3	—	—	—	4	2	26	6	88
5	—	7	13	54	7	3	2	—	—	—	11	9	—	—	3	109
6	—	10	—	48	5	—	—	—	10	14	8	21	—	16	33	165
7	5	18	20	33	—	4	—	—	—	7	—	13	17	—	35	152
8	—	7	4	26	7	—	—	—	—	—	7	14	—	—	31	96
9	—	8	11	14	—	6	5	—	—	—	—	17	—	9	41	111
10	—	15	—	32	12	8	5	—	—	—	8	9	—	11	7	107
11	—	7	14	38	—	—	—	6	7	—	7	16	13	—	45	153
12	—	11	12	38	10	5	7	—	3	4	1	19	—	26	44	180
13	3	12	7	20	11	5	3	—	—	—	—	8	—	19	11	99
14	—	14	16	38	8	4	—	—	—	—	11	6	4	—	22	123
15	4	8	—	38	16	—	4	4	—	7	—	6	—	20	34	141
16	—	4	15	33	10	—	—	—	6	—	8	16	—	—	42	134
17	7	18	—	21	9	6	—	—	—	—	8	17	—	—	72	158
18	—	15	18	43	—	—	10	—	—	8	—	16	—	18	49	177
19	—	—	22	29	6	4	—	9	—	—	—	16	21	27	38	172
20	—	21	—	18	—	—	—	—	—	—	7	—	—	—	24	70
21	—	—	7	17	—	—	—	—	—	—	—	14	—	—	57	95
22	7	—	—	15	14	7	—	—	—	—	—	16	—	12	94	165
23	—	—	11	14	—	—	14	—	—	—	—	—	8	—	25	72
24	5	22	17	13	—	—	—	—	17	—	—	—	—	—	10	84
25	—	—	—	15	4	2	6	—	—	8	7	19	8	—	21	90
26	—	7	6	41	2	3	2	1	4	1	10	8	4	—	—	89
Sa.	40	241	238	815	164	69	63	23	57	49	109	321	105	199	834	3327

Verzeichnis der Abbildungen.

1. Zentrifugalrührer (Witt) 1.
2. Filtriervorrichtung (Witt) 1.
3. und 4. Vereinfachter Bunsenbrenner (Allihn) 1.
5. Filterpresse (v. Loeben) 82.
6. Extraktionsapp. (Büttner) 82.
7. App. zur Beschleunigung der Lösung (Hopkins) 83.
8. u. 9. Aufbewahrungsgefäfs für flüssige Luft 83.
10. u. 11. Freiwillige Oxydation (Manchot) 132.
12. u. 13. Best. des F. (Kuhara u. Chikashigé) 241.
14. Pyknometer (Göckel) 241.
15. Best. der Wirksamkeit von Fermentlsgg. (Friedenthal) 241.
16. Elektr. Dissociation in Methyl- und Äthylalkohol (Jones) 321.
17. Abfüllen von Nährgelatine (Günther) 386.
18. Wasserdestillation (Marek) 386.
19. Drahtdreieck (Martius) 386.
20. Objektive Darst. der Eigenschaften des polarisierten Lichtes (Umow) 449.
21. u. 22. Phosphometer (Jolles) 487.
23. Gesetz der multiplen Verhältnisse (Emich u. Dörner) 569.
24. Best. der CO_2 in verschiedenen Gasen (Vignon u. Meunier) 690.
25. Vakuummeter (Vis) 705.
26. App. zum Ausglühen gröfserer Substanzmengen (Drossbach) 705.
27. App. zur Best. des Salpetersäurestickstoffs (Davidson) 786.
28. Automatischer App. zur Best. d. Pentosane (Staněk) 788.
29. u. 30. Röhrenofen für feste Temperaturen (Gautier) 793 u. 794.
31. Gasabsorptions- und Gaswaschapparat (Gautier) 795.
32. u. 33. Gas- u. Flüssigkeitsmessungen (Rabe) 795.
34. u. 35. Normalelemente und Normalelektroden (Bose) 796.
36. u. 37. Veraschungsapp. (Tucker) 833.
38. u. 39. Elektrischer Thermostat (Duane u. Lory) 890.
40. u. 41. Gasometer für konstanten Druck (Riban) 891.
42. Apparat zur Fettextraktion (Frühling) 891.
43. Best. der schwefligen Säure im Wein (Rocques) 928.
44. u. 45. Einw. v. Chlor auf metallisches Silber (v. Cordier) 949.
46. Akrylsäure aus Glycerin (Wöhlk) 962.
47. Analyse des Calciumcarbids (Erdmann u. v. Unruh) 998.
48. Darst. von H_2S (Winkler) 1089.
49. Best. der Harnsäure im Harn (Jolles) 1105.
50. App. zum Schöpfen von W. aus beliebiger Tiefe (F. C. G. Müller) 1172.
51. Messen von Gasentwickelungen (Job) 1186.
52. Best. des Molekulargewichtes durch die Siedepunktsmethode (Mac Coy) 1186.
53. Spritzflasche (Gamber) 1187.
54. Hydrogasometer (Benoit) 1187.
55. Urometer (Benoit) 1188.
56. Sauerstoffentw. durch Übermangansäure (Morse u. Byers) 1200.
57. u. 58. Absorptionsapp. für Elementaranalyse (Benedict) 1240 u. 1241.
59. Elektrode für elektrolytische Best. (Hollard) 1243.
60. Best. des Arsens in Metallen und Legierungen (Hollard u. Bertiaux) 1243.
61. Bewertung des Calciumcarbids des Handels (Magnanini u. Vannini) 1308.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
a. unsymmetrisch.
Ä. oder Äe. Äther.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
B. Bildung.
Bzl. Benzol.
Bzn. Benzin.
ca. circa.
Chlf. Chloroform.
D. Dichte. (Spez. Gewicht).
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_{4}. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
D.D. Dichten.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwickelung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoc.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
n. normal; dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
s. symmetrisch.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unt. d. Mikroskop.
V. Vorkommen.
v. benachbart.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
Vers. Versuch.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, SS. Säuren, Vff. (die) Verfasser.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

In den Patentanmeldungen auf Seite 2, 3 oder 4 des Umschlages der Wochennummern bedeuten die Daten am Schlufs der Patente: die Tage der Anmeldung beim Patentamt, diejenigen der Überschriften: die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.

Bandnummern oder Jahrgänge

aller Journale, aus denen im Jahre **1900**, Januar bis Juli (C. **1900**. I.) erschöpfend referiert worden ist.

Andere, der Chemie ferner stehende Journale, aus denen einzelne Referate entnommen wurden, sind in diesem Verzeichnis übergangen.

Zugleich als Zeittafel für 1900. I. dienend.

American Chemical Journal . . . 23.
American Journal of Pharmacie . . . 72.
American Journal of science (SILLIMAN) . . . [4] 8. 9.
Analyst, The . . . 25.
Annalen der Chemie (s. LIEBIG's Annalen).
Annalen der Physik . . . [4] 1. 2.
Annales de Chimie analytique appliquée . . . 5.
Annales de Chimie et de Physique . . . [7] 19. 20.
Annales de l'Institut Pasteur . . . 14.
Annali di Farmacoterapia et Chimica . . . 1900.
Apotheker-Zeitung . . . 15.
Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt . . . 15. 16.
Archiv der Anatomie u. Physiologie (HIS und ENGELMANN). Physiologische Abteilung u. Supplement I. II. . . 1900.
Archiv für experimentelle Pathologie u. Pharmakologie . . 43. 44.
Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER) . . 78. 79. 80.
Archiv für Hygiene . . . 36. 37.
Archiv für klinische Medizin . 64. 65.
Archiv für pathologische Anatomie (VIRCHOW) . . . 159—160.
Archiv der Pharmazie . . . 238.
Archiv f. wiss. Photographie . . . 2.
Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles . . . [2] 3.
Archives des sciences biologiques (St. Pétersbourg) . . . —
Archives des sciences physiques et naturelles (Genève) . . [4] 9.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Rendiconti (Roma) . . . [5] 9. I.
Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft . . . 17. 18.
Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft . . . 33.
Berichte der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft (Berlin) . . . 10.
Berichte der sächs. Gesellsch. der Wissenschaften . . . 51. 52.
Berg- und Hüttenmännische Zeitung . . . 59.
Berliner klinische Wochenschrift . . . 37.
BIEDERMANN's Centralblatt für Agrikulturchemie . . . 29.
Bollettino chimico farmaceutico . . . 39.
Botanisches Centralblatt . . . 81. 82.
Bulletin de l'Academie impériale de St. Pétersbourg [5] 10. 11.

Bulletin de l'Academie royale de Belgique . . . . [3] 38.
Bulletin de la Société chimique de Paris . . . . [3] 23.
Bulletin de la Société française de Minéralogie . . . . . 23.
Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse . . . . . . 70.
Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde I. Abt. . . . 27.
Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde II. Abt. . . . . 6.
Centralblatt für innere Medizin . . . . 21.
Centralblatt der medizinischen Wissenschaften . . . . . 38.
Centralblatt für Physiologie . . 13. 14.
Chemical News . . . . 81.
Chemiker-Zeitung . . . . 24.
Chemische Industrie, Die. . . . . 23.
Chemische Revue der Fett- u. Harz-Industrie . . . . 7.
Comptes rendus de l'Academie des sciences (Paris) . . . . 130.
Deutsche medizinische Wochenschrift . . . . 26.
Elektrochemische Zeitschrift . . . 6. 7.
Färberzeitung . . . . 11.
Fortschr. der Medizin . . . . 18.
Gazetta chimica italiana . . . . 30. I.
Giornale di Farmacia, di Chimica etc. . . . . 50.
Hygien. Rundschau . . . . 10.
Jahrbuch, s. Neues Jahrbuch für Mineralogie.
Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaften . . . . [N. F.] 26.
Journal of the American Chemical Society . . . . 22.
Journal of the Chemical Society (London). . . . . 77.
Journal of the Franklin Institute . . . . 149.
Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 43
Journal für Landwirtschaft . . . 48.
Journal de Pharmacie et de Chimie. . . . . [6] 11.
Journal für praktische Chemie . . . . 61.
Journal of the Society of Chemical Industry . . . . 19.
Journal (The) of Physical Chemistry . . . . 4.
Liebig's Annalen . . . . . 310. 311.
Landwirtschaftliche Jahrbücher. . . . . 29.
Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen, Die. . . . . . 53.
Milch-Zeitung . . . . 29.
Mitteilungen der königlich technischen Versuchs-Anstalten (Berlin) . . . . 17. 18.
Mitteilungen des Technolog. Gewerbe-Museums, Wien . . . 10.
Monatshefte für Chemie . . . . . 21.
Moniteur scientifique . . . . [4] 14. I.
Münchener medizinische Wochenschrift . . . . 47.
Nachrichten v. d. kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen . . 1900.
Naturwissenschaftliche Rundschau . . . . 15.
Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie . . . . 12.
Neues Jahrbuch für Mineralogie . . . . 1900. I.
Österreichische Chemiker-Zeitung . . . . 3.
Österreichisch-ungar. Zeitschrift f. Zucker-Industrie und Landwirtschaft . . . . 29.
Österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen. . . . . 48.
Orosi, L' . . . . 23.
Patentblatt . . . . 21.
Pharmaceutical Archives. . . . . 3.
Pharmaceutical Journal . . . . . [4] 10.
Pharmaceutical Review . . . . . 18.
Pharmazeutische Centralhalle . . . 41.
Pharmazeutische Post . . . . 33.
Pharmazeutische Zeitung (Berlin) . . . . 45.
Philosophical Magazine . . . [5] 49.
Proceedings of the Chemical Society (London). . . . . 16.
Proceedings of the Royal Society (London). . . . . 66.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas . . . . 19.
Revue internationale des falsifications. . . . . 13.
Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmazie . . . 38.
Sitzungsberichte d. mathem.-naturw. Abt. d. Bayrischen Akad. d. W. . . . . 1900.
Sitzungsberichte d. k. preufs. Akademie der Wiss. Berlin . . 1900.
Stahl und Eisen . . . . 20.
Stazioni (Le) sperimentali agrarie italiane . . . . 33.
Therapeutische Monatshefte . . . 14.
TSCHERMAK's mineralogische und petrographische Mitteilungen . . . . 19.
Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt (Wien) . . . . 1900.
Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundh.-Pflege . . . . 32.
Wiener klinische Wochenschrift . . . . 13.
Wochenschrift für Brauerei . . . 17.
Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins . . . . 38.
Zeitschrift für analytische Chemie . . . . 39.
Zeitschrift für angewandte Chemie . . . . 1900.
Zeitschrift für anorganische Chemie . . . . 23.
Zeitschrift für Biologie . . . . . 39.
Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft . . . . . 51.
Zeitschrift für Elektrochemie . . . 6.
Zeitschrift für das gesamte Brauwesen . . . . 23.
Zeitschrift für Hygiene . . . 32. 33.
Zeitschrift für klinische Medizin . . . . 38. 39.
Zeitschrift für Krystallographie . . . . 32.
Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich . . . . 3.
Zeitschrift für Naturwissenschaften (Halle; Leipzig) . . . . 72.
Zeitschrift für öffentliche Chemie . . . . 6.
Zeitschrift für physikalische Chemie . . . . . . 31. (Jubelband) 32. 33.
Zeitschrift für physikalischen u. chemischen Unterricht . . . . 13.
Zeitschrift für physiologische Chemie . . . . 29.
Zeitschrift für prakt. Geologie . . . . 1900.
Zeitschrift der russischen physikal.-chemischen Gesellschaft . . . . 31. 32.
Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genufsmittel . . . . 3.
Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie . . . . 1900.
Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie. . . . . . 16. 17.
Zeitschrift für Zucker-Industrie in Böhmen . . . . 24.

Es haben aufgehört zu erscheinen:

Annalen der Physik u. Chemie (POGGENDORFF, WIEDEMANN). Erscheint weiter unter dem Titel: Annalen der Physik.

Annali di Chimica e di Farmacologia. Ist übergegangen in: Annali di Farmacoterapia etc. (s. o.).

Centralblatt für klinische Medizin. Ist verbunden mit: Centralblatt für innere Medizin (s. o.).

Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene. Ist übergegangen in: Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genufsmittel (s. o.).

Maandlblad voor Natuurwetenschappen.

Mathematische u. naturwiss. Mitteilungen (Berlin). Dafür: Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. Berlin (s. o.).

Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie.

Pharmazeutische Zeitschrift für Rußland.

Photographisches Archiv.

Revue de la Chimie analytique et appliquée. Ist verbunden mit: Ann. de Ch. anal. appl. (s. o.).

Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Ist übergegangen in: Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel (s. o.).

Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenkunde. Ist übergegangen in: Österr. Chemiker-Zeitung (s. o.).

Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie. Erscheint weiter unter dem Titel: Ztschr. d. Ver. d. Dtsch. Zucker-Industrie (s. o.).

Druckfehlerberichtigung.

Zu Band 98. I.

S. 941 Z. 5 v. u. statt: Karl lies: Carl.

Zu Band 98. II.

S. 1207 Z. 20 v. u. statt: Karl lies: Carl.
„ 1405 Sp. 1 nach Z. 4 v. o. schalte ein: Polonium (P. u. S. Curie) 578.

Zu Band 99. I.

S. 45 Z. 9 der Textschrift v. u. statt: Karl lies: Carl.
„ 1310 Sp. 2 Z. 14 v. u. statt: K. lies: C.
„ 1310 Sp. 2 Z. 12 v. u. statt: 4 lies: 45.

Zu Band 99. II.

S. 818 Z. 20 v. o. und flgde. statt: Vol. lies überall: Volt.
„ 961 Z. 11 v. o. statt: $C_{19}\cdots$ lies: $C_{27}\cdots$
„ 1022 Z. 21 v. o. statt: $C_{12}H_{17}(C_7H_2O)O_7$ lies: $C_{12}H_{17}(C_7H_4O)O_9$.
„ 1028 Z. 3 in Formel I. statt: $\overline{\quad}\!\!\parallel CH_2$ lies: $\overline{\quad}\!\!\parallel CH$.
„ 1048 Z. 7 v. o. statt: $C_6H_5\cdot(CH_3)_2\cdots$ lies: $C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdots$
„ 1050 Z. 5 v. o. statt: $C_6H_7\cdots$ lies: $C_8H_7\cdots$
„ 1052 Z. 20 v. u. statt: $C_8H_{12}O\cdots$ lies: $C_9H_{12}O\cdots$
„ 1099 Z. 13 v. o. statt: J. lies: Proceedings.
„ 1099 Z. 24 v. o. statt: J. lies: Proceedings.
„ 1101 Z. 11 v. o. statt: $C_{18}H_{32}O_{11}$ lies: $C_{18}H_{32}O_{14}$.
„ 1101 Z. 23 v. o. statt: $C_{18}H_{24}O_{11}$ lies: $C_{18}H_{24}O_{14}$.
„ 1109 Z. 3 v. u. statt: $HOOC\cdot\dot{C}—O—\dot{C}\cdot\dot{C}OOH$ lies:
$HOOC\cdot HC—O—CH\cdot OOOH$.
„ 1112 Z. 1 v. u. statt: J. lies: Proceedings.
„ 1117 Z. 23 v. o. statt: J. lies: Proceedings.
„ 1117 Z. 8 v. u. statt: alkal. lies: alkoholisch.
„ 1118 Z. 12 v. o. statt: von Diketonen, lies: der Dibromide von ungesättigten Diketonen.
„ 1120 Z. 8 v. o. statt: $([CH_3]^{1.2}\cdots$ lies: $C_6H_4([CH_3]_2)^{1.2}\cdots$
„ 1168 Sp. 27 v. o. statt: Koehler lies: Woehler.
„ 1270 Sp. 1 streiche die Patente:
102 096—498 und
102 317—328;
schalte dafür ein:
102 746—408
102 896—828.

Zu Band 1900. I.

S. 13 Z. 11 v. o. statt: des lies: das.
„ 89 Z. 5 v. o. statt: $SnCl_2$ lies: $SnCl_4$.
„ 89 Z. 6 v. o. statt: $SnCl_2\cdot 2NOCl$ lies: $SnCl_4\cdot 2NOCl$.
„ 133 Z. 2 bei Kostanecki und Feuerstein statt: $C_{10}H_{14}O_5$
lies: $C_{16}H_{14}O_5$.
„ 133 Z. 1 v. u. in Formel III. statt: $\overset{|}{CH}<$ lies: $\overset{|}{CH_2}<$.

S. 184 Z. 2 v. u. statt: $\cdots(C_7H_7)N_2O$ lies: $\cdots(C_7H_7)_2N_2O$.
„ 139 Z. 16 v. o. statt: Strychninjodmethylat lies: Strychninjodmethyljodid.
„ 169 Z. 14 v. o. statt: 14/12. lies: 4/12.
„ 205 Z. 21 v. o. statt: $<\begin{matrix}COO\ (2)\\ |\\ N:N\ (5)\end{matrix}$ lies: $<\begin{matrix}COO\ (1)\\ |\\ N:N\ (5)\end{matrix}$.
„ 205 Z. 21 v. o. statt: $OH\cdot C_6H_8<$ lies: $OH\cdot C_6H_3<$.
„ 216 Z. 8 v. u. statt: Hottsema lies: Hoitsema.
„ 234 Z. 4 v. u. statt: Österr. Z. Berg-Hütt. lies: Österr. Chem.-Ztg.
„ 238 Z. 23 v. o. statt: 252 bis 233° lies: 252 bis 253°.
„ 250 Z. 10 v. u. statt: 186° lies: 106° (im Orig. auch falsch).
„ 258 Z. 26 v. u. statt: $C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2OH$ lies: $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2OH$.
„ 280 Z. 15, 11 u. 10 v. u. statt: Acetal lies: Acetol.
„ 281 Z. 8 v. o. statt: Acetal lies: Acetol.
„ 282 Z. 19 v. o. statt: $\cdots SnBr_6$ lies: $SnBr_3$.
„ 340 Z. 14 v. u. der Textschrift statt: Acetophenons lies: Benzophenons.
„ 405 Z. 2 v. o. statt: unsymmetrische lies: symmetrische.
„ 409 Z. 8 v. o. statt: $\cdots C_6H_6(NH_2)_2$ lies: $\cdots C_6H_3(NH_2)_2$.
„ 409 Z. 4 v. o. statt: über lies: noch nicht bei.
„ 415 Z. 25 v. o. statt: $(CH_3O)C_6H_5\cdots$ lies: $(CH_3O)C_6H_4\cdots$
„ 415 Z. 14 v. u. statt: $OCOOC_6H_5$ lies: $OCOOC_2H_5$.
„ 463 Z. 24 v. o. statt: Karl lies: Carl.
„ 531 Z. 7 v. u. statt: keine lies: eine.
„ 536 Z. 18 v. o. statt: $CH_2\cdot C(COOH)\cdots$ lies: $CH_2\cdot CH(COOH)$.
„ 536 Z. 21 v. o. statt: $COOH\cdot CH_2\cdots$ lies: $COOH\cdot CH\cdots$
„ 543 Z. 20 v. u. statt: $(C_6H_5SO_2{-}OC_6H_5)_2\cdots$ lies: $(C_6H_5SO_2{-}OC_6H_4)_2\cdots$
„ 544 Z. 20 v. u. statt: $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\\ |\\ CCl\cdot NO_2\end{matrix}$ lies: $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CCl\cdot NO_2\end{matrix}$.
„ 557 Z. 22 v. u. statt: 9. lies: 11.
„ 587 Z. 23 v. u. statt: $P(CH_3)_4\cdot 2\,HgJ_2$ lies: $P(CH_3)_4J\cdot 2\,HgJ_2$.
„ 587 Z. 21 v. u. statt: $P(CH_3)_4\cdot AuCl_3$ lies: $P(CH_3)_4Cl\cdot AuCl_3$.
„ 724 Z. 18 v. o. statt: 25. lies: 23.
„ 766 Z. 20 v. o. statt: $C_9H_{13}Br_3\cdots$ lies: $C_9H_{13}OBr_3\cdots$
„ 766 Z. 12 v. u. statt: $C_7H_8(COOCH_3)_3$ lies: $C_7H_{13}(COOCH_3)_3$.
„ 812 Z. 5 v. u. statt: $\cdots N(OH_2)O$ lies: $\cdots N(OH)_2O$.
„ 813 Z. 7 v. o. statt: 521 lies: 251.
„ 945 Z. 20 v. u. statt: 25. lies: 23.
„ 1102 Z. 21 v. o. statt: α_D lies: $[\alpha]_D$.
„ 1164 Z. 18 v. u. statt: Propinon lies: Tropinon.
„ 1301 Z. 1 v. o. statt: Antiherpin lies: Antiheroin.

GENERAL BOOKBINDING CO.
7? ???NY1 042 A
13 DE 9 2V 7166
QUALITY CONTROL MARK

PERIODICAL